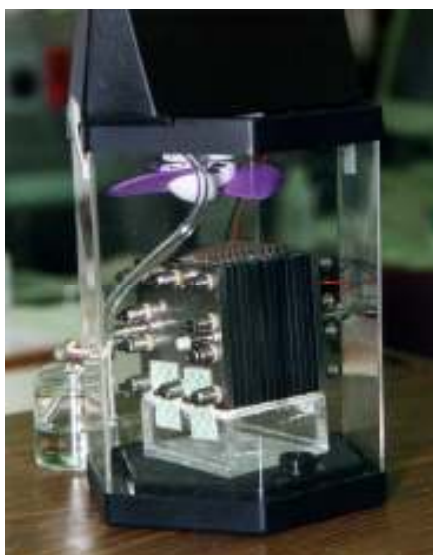


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ
(ΤΥΠΟΥ DSA®) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ**

ΜΙΧΑΗΛ ΣΤΕΛΛΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ Α. (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ Δ.
ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ Ε.

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2010

Περίληψη

Η αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, η διαρκής άνοδος της τιμής του πετρελαίου και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μετατροπής των ορυκτών καυσίμων σε ενέργεια, είναι τρεις από τους παράγοντες που ωθούν στην ανάπτυξη ενεργειακών τεχνολογιών οι οποίες θα πρέπει να είναι αποδοτικές, αειφόρες και να έχουν ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι κυψελίδες καυσίμου, αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη λύση, καθώς είναι «περιβαλλοντικά καθαρές» και με υψηλό δείκτη απόδοσης. Το ιδανικό για αυτές καύσιμο είναι το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να παραχθεί μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Η μεθανόλη, και γενικά οι αλκοόλες με απλό μόριο, είναι από τους σημαντικότερους φορείς υδρογόνου, λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητάς τους, της διαθεσιμότητάς τους, του ασφαλούς χειρισμού/αποθήκευσης, των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών αναμόρφωσης και της παραγωγής μικρών συγκεντρώσεων CO.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό δύο διμεταλλικών ηλεκτροδίων Ti/IrO_2-RuO_2 και Ti/IrO_2-RuO_2-Pt , τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell). Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά του υδρογόνου (H_2) καύσιμα.

Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, την αρχή λειτουργίας τους και τα γενικά χαρακτηριστικά τους. Στην συνέχεια περιγράφονται εκτενώς τα χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης και ειδικότερα αυτών που τροφοδοτούνται με αλκοόλες.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των διάφορων τεχνικών χαρακτηρισμού των ηλεκτροκαταλυτών SEM, TEM, XPS, XRD, BET, TGA και παρουσιάζεται αναλυτικά η τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία, τα υλικά, καθώς και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται ο τρόπος παρασκευής των ανοδικών ηλεκτροδίων

και τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας που ακολούθησαν για τον χαρακτηρισμό τους. Ο βασικός στόχος των πειραμάτων ήταν να εξεταστεί κατά πόσο τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν είναι καλοί καταλύτες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης και γλυκερόλης, καθώς και ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών και συγκέντρωσης αλκοόλης στην οποία γίνεται η αντίδραση.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, καταγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων και γίνεται συζήτηση αυτών, ενώ τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

Περιεχόμενα

1	Κεφάλαιο 1: Κυψέλες καυσίμου.....	2
1.1	Εισαγωγή	2
1.2	Γενικά Χαρακτηριστικά	5
1.3	Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)	7
1.4	Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής αλκοολών (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell)	16
2	Κεφάλαιο 2: Τεχνικές χαρακτηρισμού ανοδικών ηλεκτροδίων	20
2.1	Εισαγωγή	20
2.2	Χαρακτηρισμός καταλυτικών ηλεκτροδίων.....	20
2.3	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ανοδικών ηλεκτροδίων με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας	29
3	Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος	37
3.1	Παρασκευή ηλεκτροδίων.....	37
3.2	Διάταξη πειράματος.....	38
4	Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	41
4.1	Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων με κυκλική βολταμμετρία	41
4.2	Οξείδωση Μεθανόλης.....	46
4.3	Οξείδωση Αιθανόλης	51
4.4	Οξείδωση Προπανόλης	56
4.5	Οξείδωση Γλυκερόλης.....	60
5	Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	64
6	Κεφάλαιο 6: Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	66

1 Κεφάλαιο 1: Κυψέλες καυσίμου

1.1 Εισαγωγή

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντιστρόφως, μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες [1,2]:

α) Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αυτής της κατηγορίας είναι γνωστά ως κυψέλες καυσίμου ή κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου. Στην άνοδο και την κάθοδο αυτών των στοιχείων λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης ενός καυσίμου και αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας καθώς και των προϊόντων της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

β) Αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας.

Στην κατηγορία αυτή υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων: οι μπαταρίες και οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές. Οι μπαταρίες μπορούν επιπροσθέτως να διακριθούν σε δύο τύπους, τις πρωτογενείς και τις δευτερογενείς (επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες. Στις πρωτογενείς μπαταρίες τα χημικά αντιδρώντα που περιέχονται σε αυτές αντιδρούν στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού. Η σύνδεση εξωτερικού φορτίου με τα δύο ηλεκτρόδια της μπαταρίας οδηγεί στην άμεση και αυθόρμητη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι δευτερογενείς μπαταρίες κατά την διάρκεια της φόρτισης λειτουργούν ως καθοδηγούμενα κελιά, ενώ κατά την διαδικασία εκφόρτισης λειτουργούν αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται κατά την φόρτιση της μπαταρίας, με την δημιουργία οξειδωμένων και ανηγμένων μέσων. Για την κατανάλωσή της (διαδικασία εκφόρτισης) απαιτείται σύνδεση εξωτερικού φορτίου.

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές λειτουργούν παρόμοια με τις δευτερογενείς μπαταρίες. Στους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με μεγάλη επιφάνεια (όπως άνθρακας, οξειδία ευγενών μετάλλων, αγώγιμα πολυμερή).

γ) Ηλεκτροχημικής σύνθεσης.

Πρόκειται για κελιά που λειτουργούν καθοδηγούμενα και όχι αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια προσφέρεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο τέτοιου τύπου με σκοπό την παραγωγή χημικών προϊόντων από διάσπαση των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στο στοιχείο.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών τεχνολογιών που βασίζονται σε ηλεκτροχημικές διεργασίες συνοψίζονται στον *Πίνακα 1.1*

Όλες οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες, με εξαίρεση τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές, λειτουργούν σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Η επιστημονική έρευνα για τις μπαταρίες και τα στοιχεία ηλεκτροχημικής σύνθεσης έχει φτάσει σε προχωρημένο στάδιο από το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου παρότι έχει επινοηθεί τον 19ο αιώνα, επιδέχεται ακόμη και σήμερα περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη, προκειμένου να καθιερωθεί η χρήση της σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Τέλος, η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών πυκνωτών βρίσκεται ακόμη σε αρχικά στάδια ανάπτυξης [1].

Το κεφάλαιο που ακολουθεί αναφέρεται στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, την αρχή λειτουργίας τους καθώς και τις θερμοδυναμικές αρχές που τη διέπουν. Περιγράφονται τα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί, με ιδιαίτερη έμφαση στις κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγής (PEMFC), οι οποίες αποτελούν το αντικείμενο της παρούσας διατριβής. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC, μαζί με τις κυψέλες τύπου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells), αποτελούν ραγδαίως εξελισσόμενες και υποσχόμενες τεχνολογίες, που βρίσκονται πολύ κοντά στην εμπορική εφαρμογή, τόσο στις μεταφορές (κυρίως κυψέλες τύπου PEMFC) όσο και σε σταθερές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής (κυρίως κυψέλες τύπου SOFC).

Πίνακας 1.1. Τα βασικά χαρακτηριστικά των τεχνολογιών που βασίζονται σε ηλεκτροχημικές διεργασίες [1].

Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (κυψέλες καυσίμου)	Αποθήκευση ηλεκτροχημικής ενέργειας			Ηλεκτροχημικής σύνθεσης
	Μπαταρίες		Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές	
	Πρωτογενείς	Δευτερογενείς		
<p>Αυθόρμητη λειτουργία</p> <p>Κατανάλωση καυσίμου και οξειδωτικού</p> <p>Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας</p>	<p>Αυθόρμητη λειτουργία</p> <p>Κατανάλωση χημικών αντιδρώντων</p> <p>Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας</p>	<p>Καθοδηγούμενη/Αυθόρμητη λειτουργία</p> <p>Παραγωγή/Κατανάλωση χημικών αντιδρώντων</p> <p>Κατανάλωση/Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας</p>	<p>Όμοια λειτουργία με τις δευτερογενείς μπαταρίες</p>	<p>Καθοδηγούμενη λειτουργία</p> <p>Παραγωγή χημικών αντιδρώντων</p> <p>Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας</p>
<p>Το θερμοδυναμικά αντιστρεπτό δυναμικό και οι απώλειες λόγω υπερτάσεων καθορίζουν την απόδοση</p> <p>Η υπέρταση ενεργοποίησης κυριαρχεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Η υπέρταση συγκέντρωσης κυριαρχεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος</p>	<p>Το θερμοδυναμικά αντιστρεπτό δυναμικό και οι ωμικές απώλειες καθορίζουν την απόδοση</p> <p>Η υπέρταση ενεργοποίησης είναι σημαντική σε μπαταρίες μετάλλου-αέρα</p>	<p>Τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά για αρνητικές και θετικές αντιδράσεις καθορίζουν την απόδοση</p> <p>Οι ωμικές απώλειες είναι σημαντικές</p>	<p>Το θερμοδυναμικά αντιστρεπτό δυναμικό και οι απώλειες λόγω υπερτάσεων καθορίζουν την απόδοση</p> <p>Οι ωμικές απώλειες κυριαρχούν</p>	
<p>Κάθοδος (+) Άνοδος (-)</p>	<p>Κάθοδος (+) Άνοδος (-)</p>	<p>Φόρτιση: Κάθοδος (+) Άνοδος (-) Εκφόρτιση: Κάθοδος (+) Άνοδος (-)</p>	<p>Όμοια λειτουργία με τις δευτερογενείς μπαταρίες</p>	<p>Κάθοδος (-) Άνοδος (+)</p>

1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά

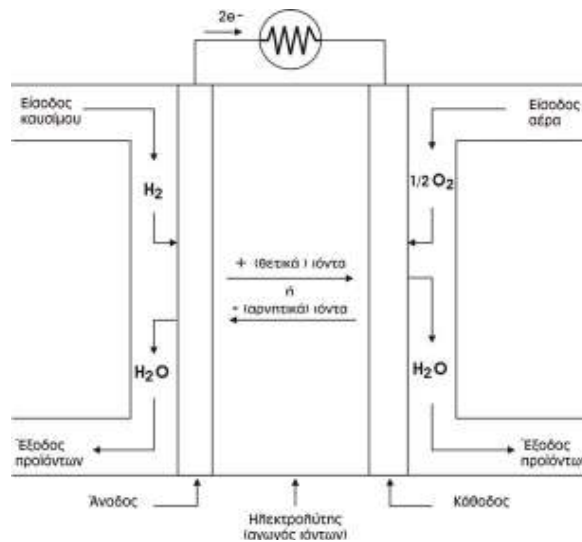
Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις στις οποίες επιτελείται η απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι παρόμοια με αυτή των μπαταριών, υπάρχουν ωστόσο σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις δύο διατάξεις. Οι μπαταρίες είναι συσκευές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές παραγωγής ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από μια μπαταρία, μέχρι να καταναλωθούν πλήρως τα χημικά της αντιδρώντα, ενώ αντιθέτως μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια όσο αυτή τροφοδοτείται με καύσιμο και οξειδωτικό μέσο.

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης αποδοτικότητας τους στην παραγωγή ενέργειας αλλά και της φιλικής προς το περιβάλλον λειτουργίας τους [3].

Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τρία κύρια μέρη: τον ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου, όπως φαίνεται σχηματικά στο *Σχήμα 1.1*, βασίζεται σε μία αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου (συνήθως υδρογόνο) που λαμβάνει χώρα στην άνοδο και μία αντίδραση αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου (συνήθως οξυγόνου του αέρα) που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο.

Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται σε διάφορους τύπους ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους συνοψίζονται στον

Πίνακα 1.2 [4-7]. Ειδικότερα οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC με τροφοδοσία αλκοόλης (π.χ. μεθανόλης, DMFC) έχουν ιδιαίτερα πλεονεκτήματα μιας και δεν απαιτούν στάδιο αναμόρφωσης του καυσίμου πριν την εισαγωγή του στην κυψελίδα αλλά το αναμορφώνουν απευθείας στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, η μεθανόλη μπορεί να προσφέρει τα τρία άτομα υδρογόνου από το μόριό της, προκειμένου να οξειδωθούν προς παραγωγή ενέργειας. Πιο αναλυτικά οι συγκεκριμένες κυψέλες θα παρουσιαστούν στην παράγραφο 1.3.6.



Σχήμα 1.1. Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των κυψελών καυσίμου [3].

Πίνακας 1.2. Τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους [9].

	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>AFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερική μεμβράνη	Πολυμερική μεμβράνη	Διάλυμα KOH/H ₂ O	Φωσφορικό οξύ	Τήγμα άνθρακα	YSZ
Ιοντικός φορέας	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ⁻
Θερμοκρασία λειτουργίας	30-100°C	0-60°C	50-200°C	150-220°C	600-700°C	700-1000°C
Καταλύτης	Pt	Pt-Pt-Ru	Pt	Pt	Ni	Περοβσκίτες
Καύσιμο	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO
Πυκνότητα ισχύος (kW/m ³)	3.8-6.5	~0.6	~1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
Χρόνος έναυσης	Δευτερόλεπτα Λεπτά	Δευτερόλεπτα Λεπτά		Ώρες	Ώρες	Ώρες

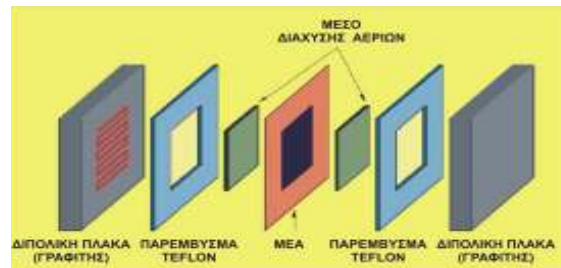
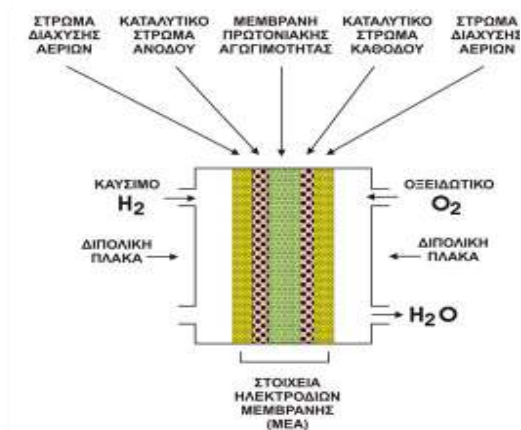
Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στις μεταφορές αλλά και σε ακίνητες εγκαταστάσεις, οι κυψέλες μεθανόλης (DMFC, Direct Methanol Fuel Cells) προορίζονται για εφαρμογές σε φορητές εγκαταστάσεις (υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα κ.α), ενώ οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells), τηγμένου άλατος (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells) και στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells) χρησιμοποιούνται κυρίως σε μόνιμες εγκαταστάσεις. Τέλος, οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cells) χρησιμοποιούνται κυρίως σε διαστημικά οχήματα [4-7].

1.3 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)

1.3.1 Βασικά Χαρακτηριστικά

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, οι οποίες είναι επίσης γνωστές με την ονομασία κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγής, αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1960 από την General Electric με σκοπό την εφαρμογή τους σαν βοηθητική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε διαστημικά οχήματα της NASA. Πρόκειται για έναν πολλά υποσχόμενο τύπο κυψελών καυσίμου, καθώς το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους δεν απαιτεί μεγάλο χρόνο έναυσης, ούτε περίπλοκες διατάξεις [3,7]. Έτσι, οι κυψέλες PEMFC προορίζονται για πλήθος εφαρμογών, τόσο σε μόνιμες εγκαταστάσεις όσο και στις μεταφορές, και γι' αυτό εταιρείες όπως η DuPont, η Johnson Matthey, η 3M και η Gore έχουν επενδύσει στην ανάπτυξή τους [9,10-11].

Την 'καρδιά' μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEMFC αποτελεί ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρωτονιακής αγωγής, στις δύο πλευρές του οποίου εναποτίθενται τα ηλεκτρόδια και τα στρώματα διάχυσης αερίων, δημιουργώντας έτσι μία συστοιχία ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου, για την οποία χρησιμοποιείται η ονομασία MEA (Membrane Electrode Assembly), Σχήμα 1.2.



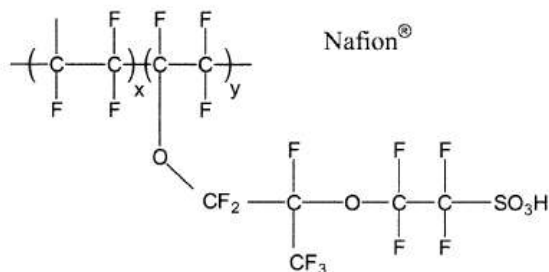
Σχήμα 1.2. Δομή μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

1.3.2 Πολυμερική Μembrάνη

Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία πολυμερική μεμβράνη ικανή για χρήση σε κυψέλες PEM είναι: υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, μη διαπερατότητα στα καύσιμα αντιδρώντα, και χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου [12-17].

Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές στην τεχνολογία των PEM είναι ένα προϊόν της εταιρείας DuPont, το οποίο έχει την ονομασία Nafion®. Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή.

Η χημική δομή του φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Το Nafion® έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO₃H).



Σχήμα 1.3. Χημική δομή του Nafion®

Η κύρια αλυσίδα (από PTFE) παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων. Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Η αγωγιμότητα του Nafion® εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό σχετικής υγρασίας, και κυμαίνεται από 60 mS/cm έως 100 mS/cm υπό συνθήκες σχετικής υγρασίας 34-100%, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ φτάνει την τιμή των 180 mS/cm στους 80°C υπό συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης.

Οι μεμβράνες Nafion διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας τριψήφιος ή τετραψήφιος χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm αντίστοιχα.

Η περιεκτικότητα νερού στην μεμβράνη ορίζεται ως ο λόγος του βάρους του νερού προς το βάρος του ξηρού (πλήρως αφυδατωμένου) πολυμερούς ή ως ο λόγος του αριθμού των μορίων του νερού ανά ομάδα θειικού οξέος που υπάρχει στο πολυμερές, δηλαδή

$$\lambda = \frac{N(H_2O)}{N(SO_3H)} \quad (1.1)$$

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό μιας μεμβράνης εξαρτάται σημαντικά από την κατεργασία που ακολουθήθηκε κατά την προετοιμασία της μεμβράνης. Μια μεμβράνη Nafion εμβαπτισμένη σε νερό το οποίο είναι σε κατάσταση βρασμού έχει περιεκτικότητα $\lambda=22$, δηλαδή 22 μόρια νερού ανά

σουλφονομάδα. Για μία μεμβράνη Nafion που εφυδατώνεται μέσω της αέριας φάσης (με υδρατμούς), δηλαδή όταν η σχετική υγρασία της αέριας τροφοδοσίας είναι 100%, η μέγιστη περιεκτικότητα είναι $\lambda=14$.

Σύμφωνα με τον Springer και τους συνεργάτες του [40], η αγωγιμότητα της μεμβράνης (σε S/cm) συνδέεται με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό, λ , και με την θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση:

$$\sigma = (0,005139\lambda - 0,00326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (1.2)$$

Η χρήση του Nafion[®] όμως παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, κάτι που ωθεί την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων υλικών για χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψέλες PEM. Το βασικότερο μειονέκτημα του Nafion[®] έγκειται στο γεγονός πως προκειμένου να διασφαλιστεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα, απαιτείται εφύγρανση της μεμβράνης, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη δημιουργίας συστήματος ενυδάτωσης των αέριων αντιδρώντων. Επίσης, η ανάγκη επαρκούς υγρασίας, περιορίζει την χρήση του Nafion[®] σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 80°C. Η ανάγκη για λειτουργία των κυψελών PEM σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγάλη, προκειμένου να περιοριστεί η μόλυνση της ανόδου από το μονοξείδιο του άνθρακα, στην περίπτωση που σαν καύσιμο χρησιμοποιείται μίγμα αναμόρφωσης αλκοολών ή υδρογονανθράκων. Επίσης, αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας θα έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της αποδοτικότητας των κυψελών PEM, εφόσον η κινητική των αντιδράσεων διευκολύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, το Nafion[®] είναι (ελάχιστα) διαπερατό τόσο στο H₂, όσο και στο O₂ [9]. Η μη-διαπερατότητα της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στα αντιδρώντα απαιτείται για την αποφυγή ανάμειξης της τροφοδοσίας της ανόδου και της καθόδου και μείωση της υπέρτασης Nernst. Πολλές προσπάθειες για παρασκευή άλλων υλικών που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το Nafion[®] έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια. Τα εναλλακτικά υλικά που έχουν συντεθεί, είτε έχουν χημική σύνθεση παρόμοια με αυτήν του Nafion[®], είτε πρόκειται για αρωματικά πολυμερή ή για σύμπλοκα οξέος - βάσης.

Υλικά με δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C έχουν συντεθεί με τροποποίηση της δομής του Nafion[®] και προσθήκη ανόργανων συμπληρωματικών ομάδων, όπως

SiO₂ ή ZrP, ιονομερών SiW₁₂O₄₀ και C₄H₄S ή H₃PW₁₂O₄₀, όπως και σύνθετα υλικά Nafion/ (SO₄²⁻/ ZrO₂). Οι τιμές αγωγιμότητας που παρουσίασαν τα υλικά αυτά είναι ικανοποιητικές, το υψηλό τους όμως κόστος παραγωγής, δεν τα καθιστά ικανά για ευρεία χρήση τους στην τεχνολογία των PEM.

Πλήθος επιθειωμένων αρωματικών πολυμερικών μεμβρανών έχουν συντεθεί και μελετηθεί, ως πιθανοί αντικαταστάτες του Nafion, λόγω του χαμηλότερου κόστους τους, και της μηχανικής και θερμικής τους σταθερότητας.

Τέλος, διάφορα σύμπλοκα οξέος-βάσης έχουν προταθεί σαν υποψήφιοι ηλεκτρολύτες. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με ενσωμάτωση ενός οξέος σε μία αλκαλική πολυμερική μήτρα. Υλικά τέτοιου τύπου έχουν παρουσιάσει πρωτονιακή αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτή του Nafion®, και δεν απαιτείται κατά την χρήση τους ενυδάτωση της αέριας τροφοδοσίας της κυψέλης καυσίμου.

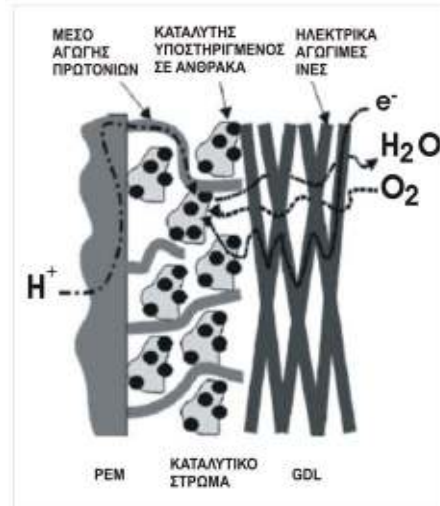
1.3.3 Ηλεκτρόδια και στρώματα διάχυσης αερίου

Τα ηλεκτρόδια μίας κυψέλης PEM βρίσκονται πλήρως διεσπαρμένα σε στρώματα διάχυσης αερίου (gas diffusion layers, GDL). Ο ρόλος των GDL είναι πολλαπλός. Αποτελούν το μέσο για την διάχυση του αντιδρώντος αερίου, παρέχουν στην MEA την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα, αποτελούν δίοδο για την ροή των ηλεκτρονίων από και προς τα καταλυτικά στρώματα και απομακρύνουν το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους είναι ο άνθρακας, είτε σε μορφή υφάσματος (carbon cloth), είτε σε συμπαγή μορφή (carbon paper), με πάχος 100-300μm. Το στρώμα διάχυσης αερίου βρίσκεται εναποτεθειμένο σε ένα υδρόφοβο στρώμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Teflon). Το υδρόφοβο υπόστρωμα χρησιμοποιείται για την αποφυγή συγκράτησης του νερού στους πόρους του στρώματος διάχυσης αερίου, καθώς τέτοιου είδους συμπύκνωση νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα προκαλούσε κατάληψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη και επακόλουθη απενεργοποίησή του [3,9,18].

Το βασικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων είναι η καταλυτική τους ενεργότητα, καθώς οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η λειτουργία της κυψέλης λαμβάνουν χώρα

σε αυτά. Το καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με το στρώμα διάχυσης αερίου όσο και με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ώστε και τα τρία είδη που συμμετέχουν στην λειτουργία της κυψέλης καυσίμου (δηλαδή τα αντιδρώντα αέρια, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια) να μπορούν να έρθουν σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα. Ο τρόπος μεταφοράς των αντιδρώντων αερίων, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων μέσω του ηλεκτροδίου φαίνεται στο Σχήμα 1.4 [19].

Η πλατίνα είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στις κυψέλες PEM, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, λόγω της υψηλής ηλεκτροκαταλυτικής της ενεργότητας, τόσο στην οξείδωση του H_2 όσο και στην αναγωγή του O_2 . Κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της τεχνολογίας των PEM χρησιμοποιούταν αρκετά μεγάλο ποσοστό πλατίνας (μέχρι και 28 mg/cm^2). Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 καθιερώθηκε η χρήση των στρωμάτων διάχυσης αερίου, τα οποία με το απαιτούμενο υψηλό πορώδες, διευκολύνουν την διάχυση των αερίων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την μείωση της φόρτισης της πλατίνας στην τιμή $0.3-0.4 \text{ mg/cm}^2$. Η παράμετρος που είναι σημαντική για την απόδοση των κυψελών καυσίμου δεν είναι το βάρος του καταλύτη αλλά η καταλυτική επιφάνεια. Για αύξηση της απόδοσης της κυψέλης, απαιτούνται μικρά σωματίδια καταλύτη ($4 \mu\text{m}$ ή και μικρότερα) με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, πλήρως διεσπαρμένα πάνω στον φορέα. Για την μείωση των υπερτάσεων λόγω του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων και προκειμένου να διασφαλιστεί η διάχυση του αερίου σε όλο το καταλυτικό στρώμα, απαιτείται η χρήση καταλυτικών στρωμάτων μικρού πάχους. Προκειμένου να επιτευχθεί και η μεγάλη ενεργή καταλυτική επιφάνεια, αλλά και το μικρό πάχος του καταλυτικού στρώματος, απαιτούνται μικρά σωματίδια πλατίνας και υψηλοί λόγοι Pt/C (μεγαλύτεροι από 40% κατά βάρος).



Σχήμα 1.4. Μεταφορά αερίων, ηλεκτρονίων και πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

Η ενεργή καταλυτική επιφάνεια μπορεί να αυξηθεί με προσθήκη ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα. Η προσθήκη μπορεί να γίνει είτε με εναπόθεση διαλύματος του πολυμερούς με νερό και αλκοόλη πάνω στο καταλυτικό στρώμα, είτε με ανάμειξη του καταλύτη και του ιονομερούς κατά την διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού στρώματος. Η βέλτιστη τιμή φόρτισης του καταλύτη με ιονομερές είναι περίπου 30% κατά βάρος [18].

Η παρασκευή της συστοιχίας ηλεκτροδίων-μεμβράνης (MEA) μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος στο στρώμα διάχυσης αερίων και ακολούθως εναπόθεση των δύο στην πολυμερική μεμβράνη με συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία, είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος απευθείας στην πολυμερική μεμβράνη και στην συνέχεια εναπόθεση του στρώματος διάχυσης αερίων.

Παρόλο που η πλατίνα διακρίνεται από υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, δύο σημαντικά προβλήματα υπάρχουν στην χρήση της στις κυψέλες PEM. Καταρχάς το κόστος της πλατίνας είναι μεγάλο και κατά δεύτερον, η πλατίνα είναι πολύ ευαίσθητη στην παρουσία CO στην αέρια

τροφοδοσία. Το μονοξείδιο του άνθρακα περιέχεται στην τροφοδοσία, ως προϊόν του μίγματος αναμόρφωσης αλκοολών, όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια.

Η χρήση διαφόρων κραμάτων του τύπου Pt-x-M / C οδηγεί σε σημαντική μείωση του κόστους. Το κράμα Pt-Ru τείνει να αντικαταστήσει την θέση της πλατίνης, για χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, καθώς έχει αποδειχθεί πως έχει καλύτερη ανεκτικότητα στο μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, κράματα της Pt με Mo, Nb, Ta, Ni, Cr, Co, Fe, Sn, Pd, Au [20, 21] έχουν ικανοποιητική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και σχετικά ικανοποιητική ανεκτικότητα στο CO.

1.3.4 Διπολικές πλάκες

Οι διπολικές πλάκες σε μία μεμονωμένη κυψέλη καυσίμου λειτουργούν σαν συλλέκτες του ηλεκτρικού ρεύματος και ταυτόχρονα σε αυτές στεγάζονται τα κανάλια ροής της αέριας τροφοδοσίας. Στην περίπτωση συστοιχίας κυψελών καυσίμου, οι διπολικές πλάκες προσφέρουν επίσης μηχανική σταθερότητα, συμμετέχουν στην διαχείριση του νερού και της θερμότητας εντός της κυψέλης και διαχωρίζουν την αέρια τροφοδοσία για την κάθε κυψέλη. Με βάση τα παραπάνω, οι διπολικές πλάκες θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ($>10 \text{ S/cm}$), θερμική αγωγιμότητα (20 W/mK), μηχανική αντοχή, μη διαπερατότητα στα αέρια και χαμηλό κόστος.

Εν γένει, δύο είδη υλικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των διπολικών πλακών: σύνθετα μεταλλικά υλικά και σύνθετα υλικά από γραφίτη. Καθώς οι διπολικές πλάκες εκτίθενται σε ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον (pH 2-3 και θερμοκρασία 60-80°C), η χρήση απλών μετάλλων όπως ασάμι, Al, Ti, Ni δεν ενδείκνυται, καθώς η διάβρωση των μετάλλων αυτών θα οδηγούσε στην δημιουργία οξειδωμένου στρώματος στην επιφάνεια της διπολικής πλάκας με επακόλουθη μείωση της ηλεκτρικής της αγωγιμότητας, αλλά επίσης και την διάχυση μεταλλικών ιόντων προς την πολυμερική μεμβράνη με αποτέλεσμα την μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας. Για τους λόγους αυτούς, χρησιμοποιούνται μεταλλικά υλικά επικαλυμμένα με στρώμα κάποιου αγώγιμου πολυμερούς ή νιτριδίων διαφόρων μετάλλων. Επίσης σύνθετα υλικά άνθρακα με διάφορα

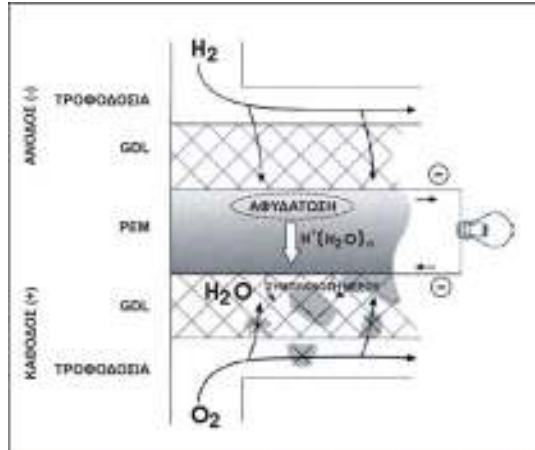
πολυμερή, ρητίνες ή άλλα ενισχυτικά μέσα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διπολικών πλακών [22].

1.3.5 Διαχείριση νερού

Η σωστή διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να περιορίσει την απόδοση τους και τον χρόνο λειτουργίας τους. Η διαχείριση του νερού αφορά δύο σκέλη Σχήμα 1.5: (i) συμπύκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων και (ii) αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. Πηγή και των δύο σκελών του προβλήματος είναι το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών αυτού του τύπου.

Υπάρχουν δύο αίτια για την συμπύκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων. Μπορεί να οφείλεται είτε σε συμπύκνωση του νερού που παράγεται κατά την λειτουργία της κυψέλης, ως προϊόν της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (αφορά μόνο το ηλεκτρόδιο της καθόδου), ή μπορεί να οφείλεται σε συμπύκνωση των υδρατμών που περιέχονται στην αέρια τροφοδοσία (μέσω κορεστών) για την ύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Και στις δύο περιπτώσεις, τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη κι εμποδίζουν την ρόφηση των αέριων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της λειτουργίας και της απόδοσης της κυψέλης.

Η αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης οφείλεται στην λεγόμενη ηλεκτρο-οσμωτική ροή. Ο όρος αυτός αναφέρεται στην μετανάστευση των μορίων του νερού λόγω της αγωγής πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσου της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας σε νερό στην πλευρά της μεμβράνης που συνορεύει με το διαμέρισμα της ανόδου. Η αφυδάτωση της μεμβράνης οδηγεί σε μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας και κατ' επέκταση σε μείωση της απόδοσης της κυψέλης [9].



Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση των προβλημάτων που προκύπτουν από μη-ιδανική διαχείριση νερού σε μία κυψέλη PEM (της συμπύκνωσης νερού στα GDL και αφυδάτωσης της πολυμερικής μεμβράνης).

Τα προβλήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν με χρήση κατάλληλων υλικών για την δημιουργία των στρωμάτων διάχυσης αερίων (προσθήκη υδρόφοβων ομάδων, όπως Teflon) και με προσεκτικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που εμποδίζει την άμεση εμπορική εφαρμογή τους.

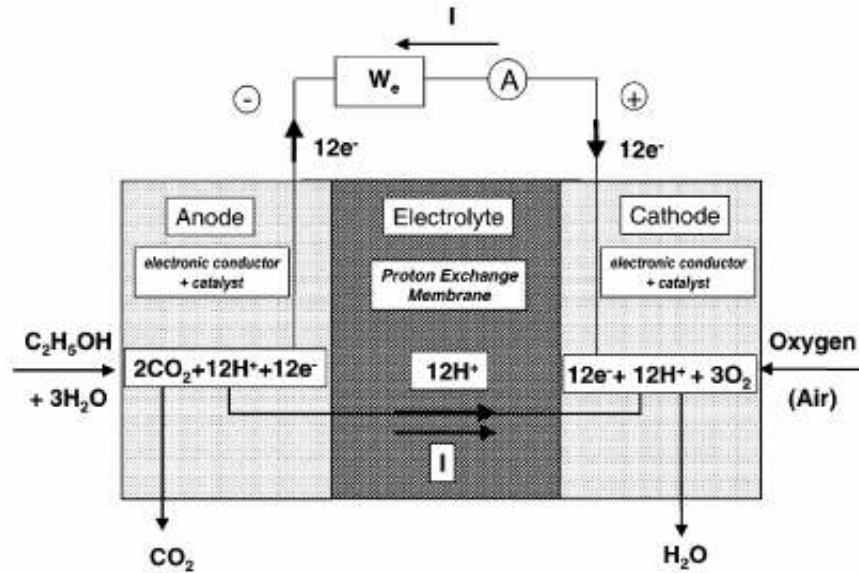
1.4 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής αλκοολών (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell)

Η ανάπτυξη και η εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου (FC), αποτελεί σίγουρα ένα θέμα έρευνας και μελέτης στην κονότητα της ηλεκτροχημείας. Η τεχνολογία αυτή επιδιώκει ουσιαστικά να παράσχει μια βιώσιμη λύση στα προβλήματα της περιορισμένης διαθεσιμότητας και την ατμοσφαιρική ρύπανση που συνεπάγεται η χρήση των ορυκτών καυσίμων. Ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά για την ανάπτυξη της FC είναι ο ηλεκτροκαταλύτης. Εξεύρεση νέων και καλύτερων ηλεκτροκαταλυτών αναμφίβολα είναι ένα από τα κλειδιά για την ανάπτυξη της FC προκειμένου να ανταγωνιστούν τις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων, τις μπαταρίες που

είναι κατάλληλες για φορητά συστήματα (κινητά τηλέφωνα και ηλεκτρονικούς υπολογιστές), καθώς και συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας βασισμένα σε FC.

Ο τρόπος λειτουργίας όλων αυτών των FC είναι βασικά ο ίδιος. Οξείδωση των καυσίμων (υδρογόνο, μεθανόλη ...) λαμβάνει χώρα στην άνοδο παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Αναγωγή οξυγόνου συμβαίνει στην κάθοδο. Η συνολική απόδοση της διαδικασίας είναι νερό και ηλεκτρικό ρεύμα, όπως και CO₂ όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο μια αλκοόλη. Η χρήση υγρών καυσίμων (μεθανόλη, αιθανόλη κλπ.) είναι ενδιαφέρουσα λύση για την αποφυγή προβλημάτων στην αποθήκευση και διαχείριση των καυσίμων, καθοριστικής σημασίας για την πρακτική εφαρμογή τους σε οχήματα και σε φορητά συστήματα. Σημαντικό ζήτημα για πιθανή βιομηχανική εφαρμογή των DAFC, είναι η ανάπτυξη καλύτερων καταλυτών, τόσο για τις καθοδικές όσο και για τις ανοδικές διαδικασίες, έτσι ώστε να μειωθεί το απαιτούμενο δυναμικό και η δηλητηρίαση της επιφάνειας στην άνοδο από CO, καθώς και να γίνουν βελτιώσεις στις χρησιμοποιούμενες μεμβράνες για να αποφεύγεται η διαρροή αλκοολών από την άνοδο στην κάθοδο προκαλώντας απώλεια καυσίμων και μειωμένες αποδόσεις.

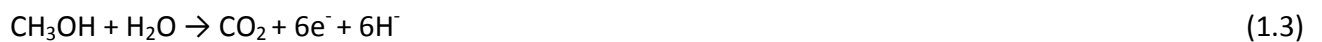
Μια σχηματική απεικόνιση κυψέλης καυσίμου απευθείας μετατροπής αιθανόλης (DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6. Το καταλυτικό υλικό (κατά βάση πλατίνα εναποτεθημένη σε άνθρακα) είναι διασκορπισμένο στο υπόστρωμα (συνήθως ύφασμα άνθρακα), ώστε να μειωθεί η ποσότητα πολύτιμου μετάλλου που χρησιμοποιείται. Καθώς λειτουργεί μια DEFC, το διάλυμα αιθανόλης (1 –2 M) βρίσκεται στο ανόδικο διαμέρισμα, ενώ αέρας ρέει στο θάλαμο καθόδου. Η πολυμερική μεμβράνη (συνήθως Nafion®) παραμένει υγρή καθώς βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα της αιθανόλης, το οποίο ρέει σε υψηλές θερμοκρασίες (100-130 °C).



Σχήμα 1.6. Απεικόνιση κυψέλης καυσίμου απευθείας μετατροπής αιθανόλης [23].

Η λειτουργία μιας κυψέλης απευθείας μετατροπής μεθανόλης (DMFC) ακολουθεί ακριβώς την ίδια αρχή, με τη μόνη διαφορά ότι ως καύσιμο χρησιμοποιείται μεθανόλη και όχι η αιθανόλη.

Η οξείδωση των καυσίμων (μεθανόλης ή αιθανόλης) λαμβάνει χώρα στην άνοδο και περιγράφεται από τις εξισώσεις (1.3) και (1.4) για ένα DMFC και ένα DEFC, αντίστοιχα:



Η αναγωγή του οξυγόνου που συμβαίνει στην κάθοδο γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση(1.5)



Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις τέλει καύσης, η θεωρητική ενεργειακή απόδοση (W_e) των δύο καυσίμων μπορεί να υπολογιστεί, $6.09 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $8.01 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, για τη μεθανόλη και την αιθανόλη, αντίστοιχα. Η σχετικά καλή ενεργειακή απόδοση των αλκοολών (σε σύγκριση με εκείνη

των υδρογονανθράκων και της βενζίνης $10\text{-}1 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$) τις καθιστά βιώσιμη εναλλακτική πηγή ενέργειας (π.χ. για ηλεκτρικά οχήματα).

Αυτά τα θερμοδυναμικά δεδομένα φαίνονται ελκυστικά, αλλά η κινητική οξείδωσης των αλκοολών είναι αρκετά πολύπλοκη, που οδηγεί σε υψηλά ανοδικά δυναμικά, ιδιαίτερα σε ηλεκτρόδια πλατίνας. Επομένως, χωρίς αμφιβολία, η καλή λειτουργία μιας DAFC εξαρτάται καθοριστικά από αποτελεσματικούς ηλεκτροκαταλύτες, οι οποίοι πρέπει να πληρούν κάποιες βασικές απαιτήσεις. Πρώτον, πρέπει να είναι υψηλής δραστηριότητας για την ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο, καθώς και για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Ο αριθμός των ενεργών κέντρων του πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερος. Δεύτερον, πρέπει να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλή σταθερότητα, προκειμένου να μεγιστοποιείται ο χρόνος λειτουργίας. Τρίτον, πρέπει να υφίσταται καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο φθηνό ανά παραγόμενο watt, και να διατίθενται σε μεγάλες ποσότητες με υψηλή ποιότητα αναπαραγωγής. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και κάθοδο πρέπει να γίνονται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο θερμοδυναμικό δυναμικό τους.

Σε ένα καθαρό ηλεκτρόδιο πλατίνας, αρχικά παρατηρείται μεγάλη δραστηριότητα για την οξείδωση της μεθανόλης, αλλά μειώνεται γρήγορα λόγω του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων (όπως π.χ. CO) που ροφούνται στην επιφάνεια και μπλοκάρουν τα ενεργά κέντρα. Για το λόγο αυτό πιο νέοι ηλεκτροκαταλύτες έχουν βάση την πλατίνα (η οποία είναι αναγκαία για τη ρήξη δεσμών C-H ή C-C αλλά τροποποιούνται με ένα δεύτερο μέταλλο (όπως Ru, Sn, W, Re...) έτσι ώστε να μπορούν να σχηματίζονται $\bullet\text{OHads}$ σε χαμηλότερα δυναμικά απ' ό,τι στην πλατίνα και να οξειδώνουν το ροφημένο CO [24].

2 Κεφάλαιο 2: Τεχνικές χαρακτηρισμού ανοδικών ηλεκτροδίων

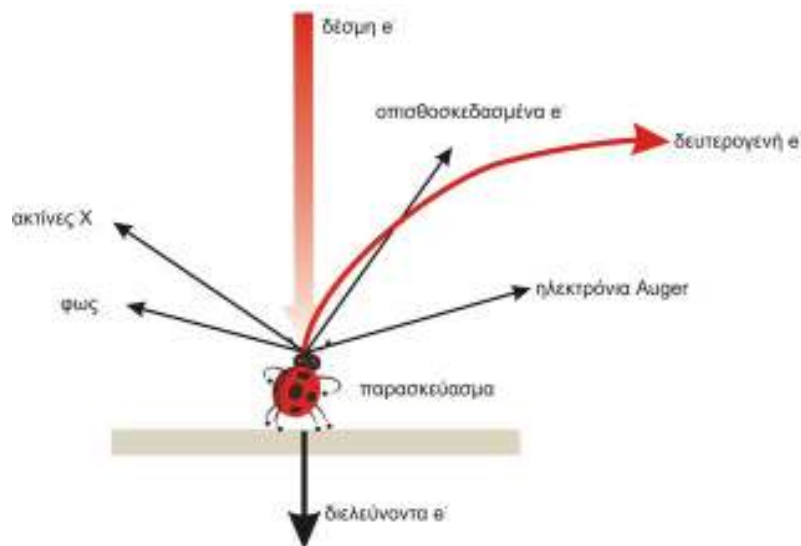
2.1 Εισαγωγή

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των καταλυτών συσχετίζονται άμεσα με τη συμπεριφορά που επιδεικνύουν στις ετερογενείς διεργασίες. Η αξιολόγηση της επιφανειακής δομής και σύστασης των καταλυτών κρίνεται αναγκαία πριν οποιαδήποτε χρήση τους.

2.2 Χαρακτηρισμός καταλυτικών ηλεκτροδίων

2.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM/TEM)

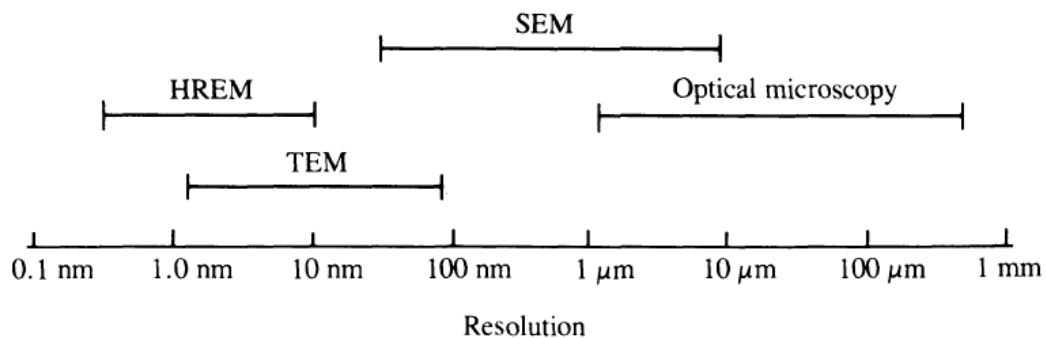
Η λειτουργία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας βασίζεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων με κάποιο στερεό (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1. Οι διάφοροι τρόποι αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός στερεού και μίας δέσμης επιταχυνμένων ηλεκτρονίων.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να διακριθούν σε ελαστικές, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης χωρίς όμως να μεταβάλλεται σημαντικά η ενέργειά τους, και σε ανελαστικές, που έχουν ως αποτέλεσμα την μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στην συνέχεια, το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες Χ και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος [25].

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη της τοπογραφίας δειγμάτων. Πλεονεκτεί δε έναντι της οπτικής μικροσκοπίας, λόγω της καλύτερης αναλυτικής της δυνατότητας (Σχήμα 2.2.), καθώς μπορεί να επιτευχθεί ανάλυση ακόμη και σε ατομική κλίμακα. Ένα ακόμη πλεονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι η δυνατότητα εστίασης σε πολύ μεγάλο βάθος, κάτι που είναι αδύνατο να γίνει χρησιμοποιώντας οπτικά μικροσκόπια [26].



Σχήμα 2.3. Αναλυτική δυνατότητα διαφόρων τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, TEM, HRTEM) και της οπτικής μικροσκοπίας [26].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου, που με την πυράκτωσή του, κατά την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, παράγει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος (που αποτελεί την κάθοδο) και μίας ανόδου εφαρμόζεται μία διαφορά δυναμικού, που επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η δέσμη των ηλεκτρονίων εστιάζεται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών και προσπίπτει στο δείγμα, σαρώνοντας παλινδρομικά όλη την

επιφάνειά του. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος έχουν χαμηλή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με την τοπογραφία του. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται και οδηγούνται με την μορφή ηλεκτρικού σήματος σε έναν καθοδικό σωλήνα, όπου γίνεται η παρατήρηση του δείγματος [25-26].

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής διέλευσης λειτουργεί παρόμοια με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με την διαφορά ότι η δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά το δείγμα, αντί να το σαρώνει. Η πορεία των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, στους οποίους μεταβάλλοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνά, μεταβάλλεται και το μαγνητικό τους πεδίο και επιτυγχάνεται εστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων στο δείγμα.

Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία, η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το παρασκεύασμα. Τα σημεία του παρασκευάσματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, μας δίνουν σκοτεινές περιοχές (ηλεκτρονιόφιλες, ηλεκτρονιακά πυκνές, electron dense) ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονιακά διαφανή, electron lucent) μας δίνουν φωτεινές περιοχές [27-28].

2.2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ή Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη επιφανειακή τεχνική, που επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση επιφανειών (σε βάθος μέχρι 3-5 μονοστρώματα) και την εξαγωγή πληροφοριών για τους χημικούς δεσμούς των ατόμων σε μια μεταλλική επιφάνεια μέσω της παρατηρούμενης μετατόπισης στην ενέργεια σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονικών επιπέδων.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για επιβεβαίωση της ηλεκτροχημικά ελεγχόμενης διάχυσης (backspillover) προωθητικών ιόντων οξυγόνου, $O^{\delta-}$ και κατά συνέπεια για την επιβεβαίωση του μηχανισμού του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

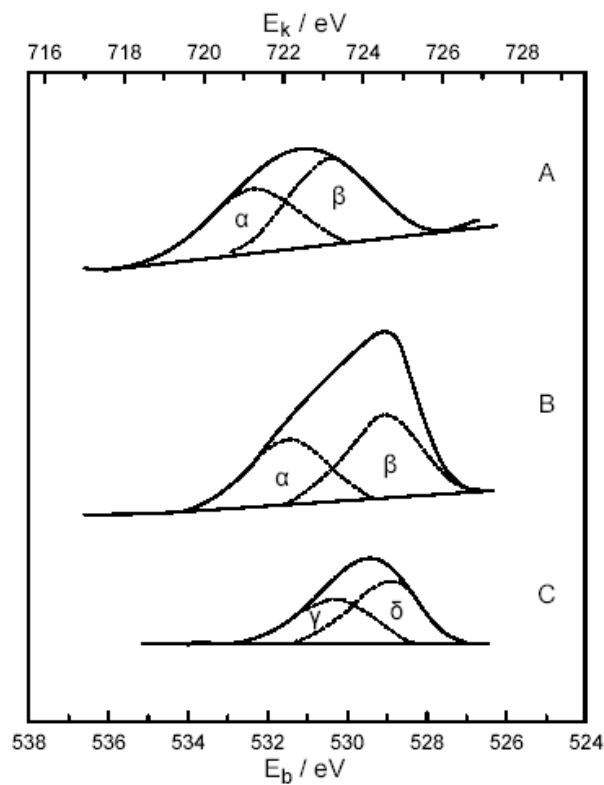
Η πρώτη μελέτη XPS σε ηλεκτρόδια Ag εναποτεθειμένα σε YSZ υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (παροχής ιόντων οξυγόνου O^{2-}) έγινε το 1983 [29] και παρείχε μια άμεση απόδειξη για το σχηματισμό backspillover ιόντων οξυγόνου $O^{\delta-}$ στην επιφάνεια του Ag (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 529.2 eV) υπό συνθήκες επιβολής θετικού ρεύματος. Εφαρμογή θετικού ρεύματος, οδηγεί στον σχηματισμό ατομικά ροφημένου οξυγόνου (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 532.6 eV) και εν συνεχεία στην εμφάνιση του ανιοντικού είδους του οξυγόνου (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 529.2 eV) το οποίο και προκαλεί μια μικρή μείωση στην ποσότητα του ατομικά ροφημένου οξυγόνου. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν και από τους Göpel et al. οι οποίοι χρησιμοποιώντας τις τεχνικές XPS, UPS και EELS μελέτησαν το καταλυτικό σύστημα Ag/YSZ υπό συνθήκες επιβολής ηλεκτροχημικού δυναμικού [30].

Μία παρόμοια εκτενής μελέτη XPS σε καταλυτικά στρώματα Pt εναποτεθειμένα σε YSZ (Σχήμα 2.4) [31] έδειξε ότι:

- (α) Τα backspillover ιόντα οξυγόνου (O_{1s} στα 528.8 eV) σχηματίζονται πάνω στην εκτεθειμένη στην αέρια φάση, καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου Pt, έπειτα από επιβολή θετικού ρεύματος (κορυφή δ στο φάσμα του Σχήμα 2.4)
- (β) Το ατομικά ροφημένο οξυγόνο (O_{1s} στα 530.2 eV) σχηματίζεται επίσης έπειτα από επιβολή θετικού ρεύματος (κορυφή γ στο φάσμα του Σχήμα 2.4). Οι μέγιστες τιμές κάλυψης των φάσεων γ και δ είναι συγκρίσιμες και της τάξεως του 0.5 η κάθε μία.
- (γ) Τα backspillover ιόντα οξυγόνου (δ-φάση) είναι πολύ λιγότερο ενεργά για την αντίδρασή τους με το αναγωγικό περιβάλλον (H_2 και CO) ενός θαλάμου υπερυψηλού κενού απ' ότι τα ατομικά ροφημένα οξυγόνα.

Αυτές οι παρατηρήσεις παρέχουν μια άμεση εξήγηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όταν γίνεται χρήση στερεών ηλεκτρολυτών, αγωγών ιόντων οξυγόνου, O^{2-} [31].

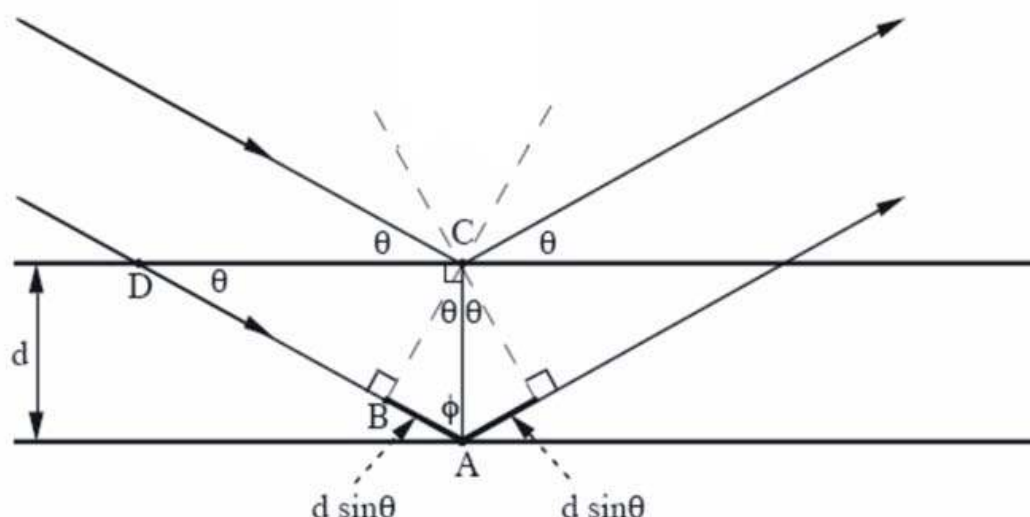
Η χρήση της τεχνικής του XPS από τους Lambert et al., επιβεβαίωσε πρόσφατα ότι τα ηλεκτροχημικώς ελεγχόμενα μετακινούμενα (backspillover) ιόντα νατρίου αποτελούν την πηγή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και στην περίπτωση που αγωγοί ιόντων νατρίου, Na^+ , χρησιμοποιούνται ως στερεοί ηλεκτρολύτες (π.χ. $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) [32, 33].



Σχήμα 2.4. Επίδραση της ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων O^{2-} στο XPS φάσμα του O_{1s} σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ στους 400°C [37]. (A) $\Delta U_{\text{WR}} = 0$, $I = 0$, (B) $\Delta U_{\text{WR}} = 1.2 \text{ V}$, $I = 40 \mu\text{A}$, (C) διαφορά φάσματος για το O_{1s} μεταξύ (A) και (B).

2.2.3 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction Technique, XRD)

Οι ακτίνες X (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου 1\AA) ανακαλύφθηκαν από τον William Röntgen το 1895. Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X αναπτύχθηκε ταυτόχρονα από τους Debye και Scherrer στην Γερμανία και από τον Hull στις Ηνωμένες Πολιτείες μεταξύ 1915 και 1917 [34-37].



Σχήμα 2.5. Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [38].

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής περιγράφεται στο Σχήμα 2.5. Όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούσει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά τοποθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση της δέσμης είναι: (α) οι αποστάσεις μεταξύ

των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και (β) τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.

$$\text{Η συνθήκη για συμβολή εκφράζεται από την εξίσωση του Bragg: } n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X , d είναι η απόσταση των παράλληλων επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και θ η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και το κρυσταλλικό επίπεδο (γνωστή και ως γωνία Bragg) [34-37].

Η ακτινοβολία ανακλάται στα διαδοχικά επίπεδα του κρυστάλλου και παρατηρούνται μέγιστα της έντασής της, σε ορισμένες γωνίες (γωνίες Bragg). Η συνθήκη για μέγιστη ένταση εμπεριέχεται στην εξίσωση (2.1) και μας επιτρέπει να υπολογίσουμε λεπτομέρειες για την κρυσταλλική δομή. Η απόσταση d μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τις σταθερές πλέγματος και από τους δείκτες Miller, και συνεπώς η γεωμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος καθορίζει τις γωνίες στις οποίες παρατηρούνται οι κορυφές των φασμάτων [34-37].

2.2.4 Μέτρηση ολικής επιφάνειας καταλυτών με τη μέθοδο B.E.T

Η μέθοδος B.E.T αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller. Βασίζεται στη φυσική προσρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου σε σταθερή και συνήθως χαμηλή θερμοκρασία, στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών.

Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται σε κάποιο στερεό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Σημαντικό ρόλο παίζουν η φύση, η θερμοκρασία και η πίεση του αερίου. Επίσης, η ποσότητα του προσροφημένου αερίου εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής, τη φύση και την κατεργασία του υποστρώματος (προσροφητή). Η προσρόφηση ενός αερίου σε στερεό αυξάνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας. Ο αριθμός των μορίων, n , του αερίου που προσροφώνται στην επιφάνεια ενός στερεού, είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας, για συγκεκριμένο στερεό (προσροφητή) και αέριο. Ισχύει δηλαδή η σχέση $n=f(T, P)$. Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων μπορεί να γίνει γνωστός, αν διατηρήσουμε σταθερή κάποια από τις δύο μεταβλητές, για

δεδομένο σύστημα. Η μεταβλητή που παραμένει σταθερή είναι συνήθως η θερμοκρασία, με αποτέλεσμα ο αριθμός των προσροφημένων μορίων n , να εξαρτάται μόνο από την πίεση. Διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή και μεταβάλλοντας κάθε φορά την πίεση του αερίου, παίρνουμε ισοθέρμους που περιγράφουν τη σχέση $n = f(P)$.

Η έκθεση ενός στερεού σε αέριο ορισμένης πίεσης, έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG , της προσρόφησης είναι αρνητική και συνεπώς η διεργασία είναι αυθόρμητη.

Η προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού, σε σταθερή θερμοκρασία, περιγράφεται από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης. Το αδρανές αέριο που συνήθως χρησιμοποιείται για την προσρόφηση, είναι το άζωτο (N_2), το οποίο παρέχεται στον καταλύτη, συνήθως με την μορφή μείγματος με He. Κάθε προσροφημένο μόριο καλύπτει στην επιφάνεια του πορώδους υλικού εμβαδό ίσο με τη διατομή του (για το $N_2=16,2 \times 10^{-18} \text{ m}^2=16,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$ ανά μόριο). Με υπολογισμό του αριθμού των μορίων που απαιτούνται, ώστε να επιτευχθεί μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός καταλύτη και αν είναι γνωστό το εμβαδό της διατομής αυτών, τότε μπορεί να υπολογιστεί το εμβαδό της επιφάνειας του καταλύτη.

Η παρακάτω εξίσωση αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller με βάση τη θεωρία φυσικής ρόφησης πολλαπλών στοιβάδων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (2.2)$$

όπου: V = όγκος ροφημένου αερίου σε πίεση P

V_m = όγκος ροφημένου αερίου για δημιουργία μονοστοιβάδας

P_0 = τάση ατμών αερίου στη θερμοκρασία πειράματος

C = σταθερά, συνάρτηση θερμότητας ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου

$$C = \exp\left[\frac{(q_1 - q_2)}{RT}\right] \quad (2.3)$$

όπου q_1 = θερμότητα ρόφησης μονοστοιβάδας

q_2 = λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης αερίου.

Η γραφική παράσταση του $\frac{P}{(P_0 - P)V}$ ως προς το $\frac{P}{P_0}$ είναι ευθεία, από τη κλίση $S\left[= \frac{(C-1)}{V_m C}\right]$

και την τεταγμένη $I\left[= \frac{1}{V_m C}\right]$ της οποίας υπολογίζεται ο όγκος ροφημένου αερίου που απαιτείται για

μια μονοστοιβάδα:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (2.4)$$

Η ολική επιφάνεια του στερεού δίνεται από τη σχέση:

$$S_g = \frac{V_m N_{Av}}{V} a \quad (2.5)$$

όπου : N_{Av} =αριθμός Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mole

V =γραμμομοριακός όγκος αερίου, (STP) = $22415 \text{ cm}^3/\text{mole}$

a =προβολική επιφάνεια μορίου του αερίου,

$$a = 1.09 \frac{M}{N_{Av} \rho} \quad (2.6)$$

όπου: M =μοριακό βάρος αερίου

ρ = πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία πειράματος.

Όταν το αέριο που χρησιμοποιείται είναι άζωτο (όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση) η ολική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$S_g = 4,35 \times 10^4 \cdot V_m \text{ cm}^2 / \text{gr} \quad (2.7)$$

2.2.5 Αναγωγή καταλυτών με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

Η αναγωγή των καταλυτών μπορεί να μελετηθεί και με την τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (*ThermoGravimetric Analysis, TGA*). Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η *in-situ* μέτρηση της μεταβολής βάρους με μεγάλη ακρίβεια, οπότε είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ποσοστού αναγωγής των μετάλλων. Μικρή ποσότητα του καταλύτη (μέχρι 100 mgr) τοποθετείται σε μικροζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό (20 K/min) μέχρι τους 1073 K, υπό ροή μίγματος H₂/Ar. Κατά τη θέρμανση καταγράφονται τόσο η θερμοκρασία όσο και η μεταβολή του βάρους. Από τον ρυθμό της μεταβολής του βάρους με τον χρόνο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του δείγματος λαμβάνονται οι καμπύλες αναγωγής, ενώ από την συνολική μεταβολή του βάρους είναι δυνατός ο υπολογισμός του βαθμού αναγωγής ενός ή περισσότερων μετάλλων.

2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ανοδικών ηλεκτροδίων με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας

2.3.1 Γενικά για κυκλική βολταμμετρία

Μεταξύ των ποτενσιοδυναμικών τεχνικών, η κυκλική βολταμμετρία κατέχει εξέχουσα θέση τα τελευταία χρόνια. Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης, όπως πιο σωστά λέγεται, οφείλεται στο γεγονός ότι μέσω της μεθόδου είναι εφικτό να ερευνηθεί σε πρώτο βαθμό μια ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο, τόσο από ποιοτική όσο και από ημιποσοτική πλευρά.

Η κυκλική βολταμμετρία παρόλο που δεν αποτελεί μια αναλυτική τεχνική, είναι η κατεξοχήν διαγνωστική μέθοδος για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει αν:

- α) μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι,
- β) η ηλεκτροχημική αντίδραση διεξάγεται σε περισσότερα στάδια,
- γ) το λαμβανόμενο ρεύμα είναι φαρανταϊκό,

- δ) διεξάγονται φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης στο ηλεκτρόδιο,
- ε) παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα,
- στ) η ηλεκτροδιακή αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις κ.α.

Για τους λόγους αυτούς, η κυκλική βολταμετρία είναι η πιο κατάλληλη ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με οργανικούς αποπολωτές, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης όπου και μπορούν να ανιχνευτούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης.

2.3.2 Αρχή της κυκλικής βολταμετρίας

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται κυψέλη τριών ηλεκτροδίων. Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης καμπύλης τάσης-έντασης, (E-i). Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δύο ακραίες τιμές, οι οποίες ορίζονται τις περισσότερες φορές από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του O₂ και καθοδικής έκλυσης του H₂, σε υδατικά τουλάχιστον διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτόν αναγεννιέται και ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αφού τα κατάλοιπα των όποιων ενδιάμεσων ηλεκτροδιακών αντιδράσεων απομακρύνονται με την έκλυση των αερίων H₂ και O₂.

Κατά τις ανοδικές σαρώσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο διεξάγονται οξειδωτικές αντιδράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνοδεύονται συνήθως από αναγωγικές αντιδράσεις. Επειδή η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, δηλαδή η παράγωγος $dE/dt = u$ (V/s ή mV/s) πρέπει να είναι σταθερή, είναι φανερό ότι η πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου (A/m² ή mA/cm²) είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου. Για ταχύτητες σάρωσης ως 5mV/s, η αντίδραση διεξάγεται κάτω από ημι-στατικές συνθήκες, αφού το δυναμικό του

ηλεκτροδίου παραμένει σχεδόν σταθερό για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Για ταχύτητες πάνω από 10 mV/s, επικρατούν στο σύστημα μη στατικές συνθήκες.

Η εφαρμοζόμενη στο ηλεκτρόδιο εργασίας τάση παρέχεται από μία γεννήτρια τριγωνικής τάσης. Για να είναι αυστηρά γραμμική η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο, πρέπει αδιάκοπα να συγκρίνεται η πραγματική διαφορά δυναμικού (E_a), ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE), με την ονομαστική τιμή δυναμικού (E_n) που παρέχει στο ηλεκτρόδιο εργασίας η γεννήτρια κυμάτων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να είναι στερεό (Pt, Au, C) ή υγρό μέταλλο (Hg) και το υλικό του επιλέγεται σε συνδυασμό με το μελετούμενο ηλεκτροχημικό σύστημα.

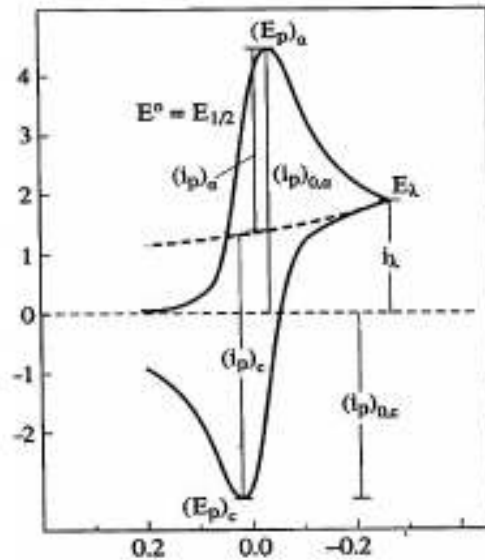
Οι καμπύλες τάσης-έντασης (E-i), που καταγράφονται λέγονται κυκλικά βολταμμογραφήματα ή απλώς βολταμμογραφήματα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική, γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου, με τη διεξαγωγή κάποιων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων πάνω σε αυτό. Επομένως, τα βολταμμογραφήματα δίνουν ταυτόχρονα και την εξάρτηση του εμφανιζόμενου ρεύματος από το χρόνο. Δηλαδή, τα βολταμμογραφήματα είναι καμπύλες χώρου στο τρισδιάστατο (ορθογώνιο) σύστημα ρεύματος-δυναμικού-χρόνου. Η καταγραφή των βολταμμογραφήματων για την περιοχή ταχυτήτων σάρωσης 10-500mV/s μπορεί να γίνει με τη χρήση ενός καταγραφέα X-Y. Οι τεχνικές αυτές επιτρέπουν τη μελέτη μηχανισμών αντιδράσεων με ενδιάμεσα προϊόντα πολύ μικρής ημιπεριόδου ζωής (~1μs).

2.3.3 Κυκλοβολταμμογραφήματα ηλεκτρενεργών ουσιών

Η προσθήκη ενός αποπολωτή στο διάλυμα του φέροντα διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση του αντίστοιχου βολταμμογραφήματος και την εμφάνιση νέων κορυφών στην ανοδική και καθοδική περιοχή, με την προϋπόθεση βέβαια ότι ο αποπολωτής ανάγεται ή οξειδώνεται μέσα στα όρια αντιστροφής της σάρωσης δυναμικού που επιτρέπει το σύστημα.

Για την εύρεση του ρεύματος που αντιστοιχεί μόνο στην ηλεκτροχημική αντίδραση του αποπολωτή πρέπει υπολογιστικά να αφαιρεθεί το ρεύμα των επιφανειακών στιβάδων από το

συνολικό ρεύμα για κάθε τιμή δυναμικού. Εξαιτίας αυτής της δυσκολίας, η κυκλική βολταμετρία βρίσκει πολύ περιορισμένη εφαρμογή σε αναλυτικούς ποσοτικούς προσδιορισμούς.



Σχήμα 2.6: Κυκλικό βολταμογράφημα αντιστρεπτής ηλεκτροδιακής δράσης. Η τεταμημένη είναι η τάση $(E-E^o)_n$ σε (V) και η τεταγμένη είναι η ένταση του ρεύματος I (σε mA).

Ωστόσο, αν τα ροφητικά ρεύματα είναι μικρά (γεγονός που συμβαίνει όταν η κύρια ηλεκτροδιακή αντίδραση είναι αντιστρεπτή και η ταχύτητα διεξαγωγής της μεγάλη ($k^o > 10^{-2}$ cm/s) και ακόμα, όταν η σάρωση του δυναμικού γίνεται με μικρή ταχύτητα ($dE/dt < 30$ mV/s) τότε η συμμετοχή τους στο ολικό ρεύμα είναι αμελητέα.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι ενός κυκλικού βολταμογραφήματος είναι το ανοδικό $(i_p)_{o,a}$ και καθοδικό $(i_p)_c$ ρεύμα κορυφής, το ανοδικό $(E_p)_a$ και καθοδικό $(E_p)_c$ δυναμικό κορυφής, το δυναμικό επιστροφής E_L όπου η σάρωση δυναμικού αλλάζει φορά και τα ρεύματα κορυφής $(i_p)_{o,a}$ και $(i_p)_{o,c}$ που μετρούνται από τον άξονα μηδενικού ρεύματος του βολταμογραφήματος.

Τα κριτήρια των αντιστρεπτών δράσεων είναι τα εξής:

1) Το i_p είναι ανάλογο του $v^{1/2}$

2) Το E_p είναι ανεξάρτητο του u

$$3) i_p^A/i_p^C = 1$$

$$4) \Delta E_p = E_p^A - E_p = 56,5/n \text{ mV}$$

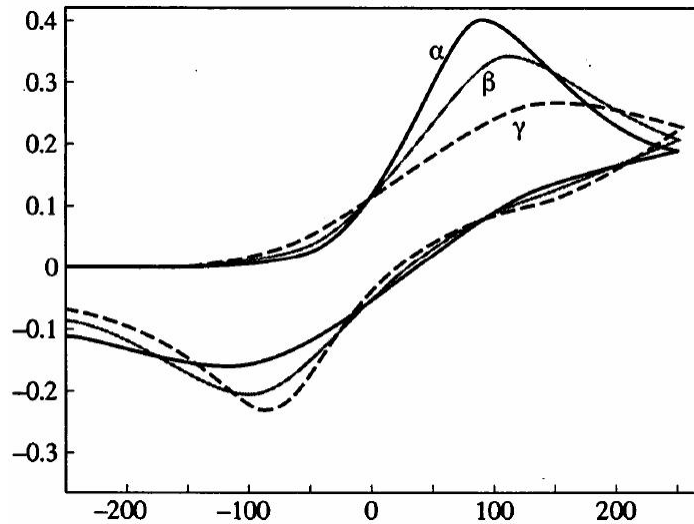
$$5) |E_p - E_{p/2}| = 56,5/n \text{ mV}$$

Από τις παραπάνω παραμέτρους, προκύπτουν οι τιμές του λόγου $(i_p)_c/(i_p)_a$ και της διαφοράς $(E_p)_c - (E_p)_a$ που είναι χαρακτηριστικές για τις διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που μελετώνται με την κυκλική βολταμμετρία καθώς και για τη διαπίστωση των μηχανισμών των αντιδράσεων αυτών.

Αν συνεχιστούν οι κύκλοι σάρωσης του δυναμικού στην ίδια περιοχή που σαρώθηκε από τον πρώτο κύκλο, τότε παρατηρείται μια μετατόπιση του βολταμμογραφήματος προς τα κάτω, που μετά από μερικούς κύκλους σταθεροποιείται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το παραγόμενο ρεύμα στην ανοδική σάρωση του πρώτου κύκλου οξειδωσης (Ox) διαχέεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου στο διάλυμα. Κατά την καθοδική σάρωση η Ox-μορφή ανάγεται βέβαια σε Red, αλλά στη διαφασική περιοχή είναι τώρα $C_R(x,t) < C_R^*$ και $C_O(x,t) > 0$. Συνεπώς, στον επόμενο κύκλο σάρωσης είναι σα να έχει μειωθεί η συγκέντρωση του Red στο διάλυμα.

Σε ό,τι αφορά τη μορφή ενός βολταμμογραφήματος, αυτή επηρεάζεται γενικά από την ταχύτητα διεξαγωγής της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, από την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ($u = dE/dt$), από τον παράγοντα διέλευσης α και από το δυναμικό επιστροφής E_L .

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού γενικά αυξάνει τα ρεύματα στο βολταμμογράφημα, ενώ σε πολύ μεγάλες ταχύτητες σάρωσης τα βολταμμογραφήματα παραμορφώνονται σε μεγάλο βαθμό από τις επικαλύψεις των διαφόρων ρευμάτων. Στις αντιστρεπτές αντιδράσεις, η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού δεν επηρεάζει τις τιμές των E_p . Δε συμβαίνει όμως το ίδιο στις ημι-αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές δράσεις, όπου η διαφορά $\Delta E_p = (E_p)_c - (E_p)_a$ αυξάνεται όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης, (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Κυκλικά βολταμμογραφήματα για ανοδική (οξειδωτική) ημι-αντιστρεπτή αντίδραση με παράγοντα διέλευσης (α) 0.3, (β) 0.5, (γ) 0.7. Η τετμημένη είναι η τάση $(E - E_0)_n$ σε (mV) και η τεταγμένη είναι το I (σε mA).

Τα κριτήρια ημι-αντιστρεπτών δράσεων είναι τα εξής:

- 1) Το i_p αυξάνεται με το $v^{1/2}$, όχι όμως γραμμικά
- 2) $i_p^A/i_p^C=1$ με την προϋπόθεση ότι $\alpha_c = \alpha_A = 0.5$
- 3) Το ΔE_p είναι μεγαλύτερο από $56.5/n$ mV και αυξάνει με την αύξηση του v
- 4) Το E_p^C μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές με την αύξηση του v

Σε μικρές ταχύτητες στις ημι-αντιστρεπτές αντιδράσεις το ΔE_p πλησιάζει την τιμή της αντίστοιχης αντιστρεπτής αντίδρασης, ενώ σε μεγάλες ταχύτητες σάρωσης το ΔE_p τείνει στη μη-αντιστρεπτή συμπεριφορά.

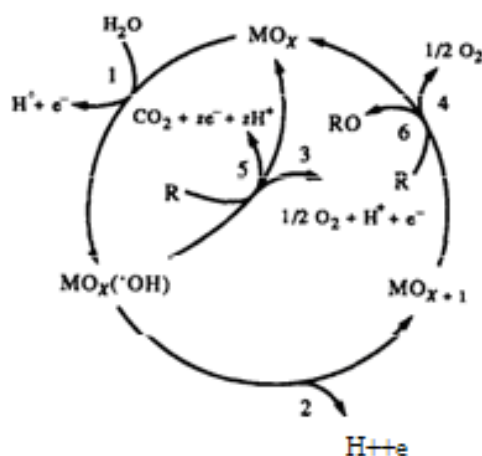
Πάντως στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις και για μέσες ταχύτητες σάρωσης, ο παράγοντας διέλευσης δεν επιδρά πρακτικά στη μορφή και τα χαρακτηριστικά του βολταμμογραφήματος. Η επίδραση, όμως, είναι σαφής σε μη-αντιστρεπτές και ημι-αντιστρεπτές αντιδράσεις ιδιαίτερα σε ακραίες τιμές ταχύτητας σάρωσης δυναμικού.

Τέλος, το δυναμικό επιστροφής Ελ καθορίζει ουσιαστικά την τιμή του ρεύματος κορυφής i_p της δράσης που διεξάγεται στο ηλεκτρόδιο μετά την αντιστροφή της φοράς σάρωσης του δυναμικού. Όσο μεγαλύτερο σε απόλυτες τιμές είναι το Ελ τόσο μεγαλύτερο είναι το i_p της δράσης αυτής.

2.3.4 Κυκλική βολταμετρία παρουσία οργανικών ενώσεων

Έχει αποδειχθεί, ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον συμβαίνει χωρίς απώλεια της ενεργότητας του ηλεκτροδίου, μόνο σε υψηλά δυναμικά, όπου συναντάται η έκλυση O_2 [56, 57]. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι η φύση του υλικού του ηλεκτροδίου επηρεάζει την εκλεκτικότητα αλλά και την αποδοτικότητα μιας διεργασίας [58, 60]. Προκειμένου να εξηγήσουμε αυτές τις παρατηρήσεις έχει προταθεί ένα γενικό μοντέλο για την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στο διαχωρισμό των ηλεκτροδίων σε δύο κατηγορίες: «ενεργά» και «μη ενεργά» ηλεκτρόδια.

Σύμφωνα με το μηχανισμό που έχει επικρατήσει και αφορά την οξείδωση οργανικών ενώσεων σε οξείδια μετάλλου [59], είναι δυνατό να λάβουν χώρα δύο παράλληλοι δρόμοι αντιδράσεων (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8. Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων σε «ενεργές» ανόδους (αντιδράσεις 1, 2, 3, 4) και «μη ενεργές» ανόδους (αντιδράσεις 1, 5, 6). Με Μ συμβολίζεται το ενεργό κέντρο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το αρχικό βήμα είναι η διάσπαση των μορίων του νερού που σχηματίζουν ροφημένες υδροξυλικές ρίζες. Η ηλεκτροχημική και χημική δραστηριότητα των ριζών αυτών εξαρτάται άμεσα από τη φύση του υλικού του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου. Αν το υλικό είναι ένα ενεργό οξείδιο (π.χ. IrO_2 ή RuO_2) οι ρίζες ροφούνται ισχυρά πάνω στο οξείδιο με αποτέλεσμα την περαιτέρω οξείδωσή του.

Αν το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται είναι ένα ανενεργό υλικό (π.χ. BDD ή PbO_2) τότε οι ρίζες ροφούνται ασθενώς στην επιφάνειά του και είναι διαθέσιμες προς αντίδραση. Στην πρώτη περίπτωση (ενεργά ηλεκτρόδια), το ηλεκτρόδιο αποτελεί και τον καταλύτη για την οξείδωση της οργανικής ένωσης (direct oxidation). Στην δεύτερη περίπτωση (ανενεργά ηλεκτρόδια), η οξείδωση λαμβάνει χώρα κυρίως με συμμετοχή των υδροξυλικών ριζών (indirect oxidation).

3 Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή ηλεκτροδίων

3.1.1 Ηλεκτρόδια τύπου DSA

Τα DSA[®] (dimensionally stable anodes) ηλεκτρόδια αποτελούνται από μια μεταλλική βάση (συνήθως τιτανίου) επικαλυμμένη με μια λεπτή επίστρωση οξειδίου. Αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν μελετηθεί και εξελιχθεί επιτυχώς από τη δεκαετία του '60 και έπειτα [38, 39]. Είναι επίσης, αυτά που έχουν αντικαταστήσει επιτυχώς τα ηλεκτρόδια γραφίτη που χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία χλωροαλκαλικών [40-42]. Το μεγάλο πλεονέκτημα των DSA[®] ηλεκτροδίων είναι η μακροζωία τους, μιας και αντέχουν σχεδόν μέχρι 10 χρόνια [43]. Η μεταλλική επιφάνειά τους έχει τη σωστή γεωμετρία ώστε να υποστηρίξει τα μεταλλικά οξείδια – ηλεκτροκαταλύτες για την επιθυμητή αντίδραση που πρόκειται κάθε φορά να λάβει χώρα. Εν γένει, σαν μεταλλική βάση επιλέγεται το τιτάνιο εξαιτίας ενός συνδυασμού μηχανικών ιδιοτήτων, χαμηλής πυκνότητας και αντίστασης στη διάβρωση. Από την άλλη όμως, κατά τη θερμική επεξεργασία του ηλεκτροδίου του τιτανίου, έχουμε μερική οξείδωση του διότι σχηματίζεται ένα λεπτό μονωτικό στρώμα από TiO_x μεταξύ της μεταλλικής βάσης και του ηλεκτροκαταλύτη, το οποίο μπορεί να μειώσει δραστικά τη ζωή του ηλεκτροδίου [44]. Τα ηλεκτρόδια με βάση το IrO₂ και RuO₂ έχουν δείξει καλή συμπεριφορά όσον αφορά την ανοδική σταθερότητα και την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, χαρακτηριστικά βασικά για βιομηχανικές εφαρμογές (όπως παραγωγή χλωρίου, οξείδωση οργανικών ενώσεων, απολύμανση νερού, κυψελίδες καυσίμου κ.α.). Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

3.1.2 Ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂-RuO₂

Παρασκευή των ηλεκτροδίων

Το ηλεκτρόδιο εργασίας Ti/IrO₂-RuO₂ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της θερμικής διάσπασης μεταλλικής πρόδρομης ένωσης, (250 mM H₂IrCl₆ και 250 mM K₃RuCl₆ (Acros Organics, 40%), σε

ισοπροπανόλη (Fluka, 99.5%), πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου (Ti). Το υπόστρωμα τιτανίου υπέστη προηγουμένως αμμοβολή ώστε να εξασφαλιστεί η καλή επίστρωση και προσκόλληση των οξειδίων πάνω στην επιφάνειά του. Ακολούθως το υπόστρωμα τιτανίου υπέστη επεξεργασία με διάλυμα 1M οξαλικού οξέος προκειμένου να καθαριστεί η επιφάνειά του από τα υπολείμματα άμμου και άλλες ακαθαρσίες. Στη συνέχεια οδηγήθηκε προς ξήρανση στο φούρνο στους 70°C και ζυγίστηκε. Το διάλυμα $H_2IrCl_6 + K_3RuCl_6$ απλώθηκε προσεκτικά με πιπέτα πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος τιτανίου σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα κάλυψης του ηλεκτροδίου. Ακολούθησε κατεργασία του ηλεκτροδίου σε φούρνο στους 70°C για 10 min ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης ισοπροπανόλης ενώ στη συνέχεια οδηγήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (500°C για 10 min) για τη θερμική διάσπαση των προδρόμων ενώσεων ($H_2IrCl_6 + K_3RuCl_6$). Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές, και μετά το τελευταίο στρώμα, το ηλεκτρόδιο παραμένει στους 500°C για 1 h. Η τελική συγκέντρωση του IrO_2-RuO_2 πάνω στο ηλεκτρόδιο τιτανίου ήταν ίση με 2.1 mg/cm².

3.1.3 Ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂-RuO₂/Pt

Η τροποποίηση με πλατίνα, Pt, του προαναφερθέντος ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικά σε διάλυμα 0,1M HCl στο οποίο τοποθετήθηκε ποσότητα 0,2 gr $(NH_4)_2PtCl_6$. Η εναπόθεση Pt επιτεύχθηκε με κυκλική βολταμμετρία πενήντα σαρώσεων στα 100 mV/s.

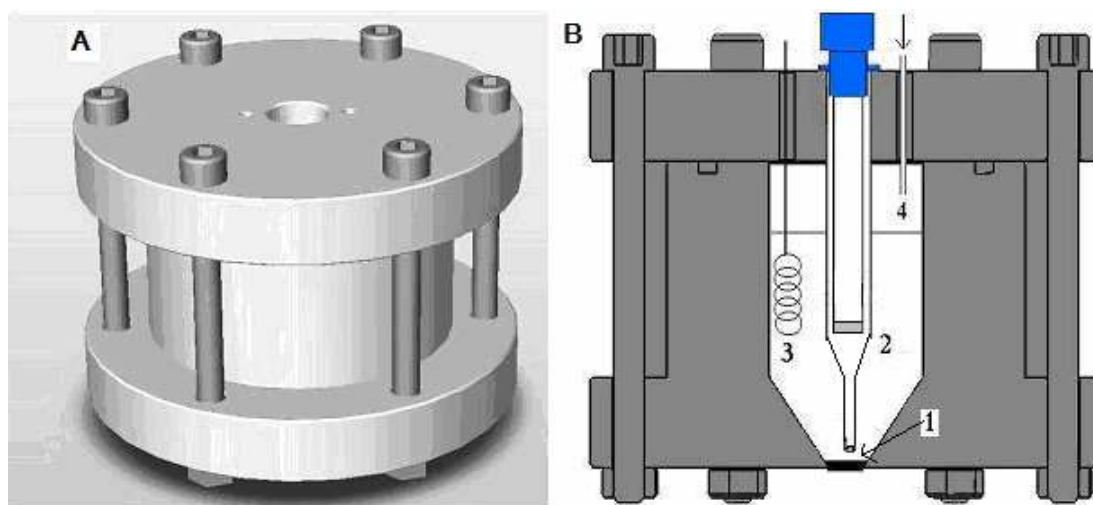
3.2 Διάταξη πειράματος

3.2.1 Ηλεκτροχημικό κελί

Η βασική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το συμβατικό κελί τριών ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτροχημικό κελί ήταν κατασκευασμένο από PVC και είχε χωρητικότητα 50 ml. Ήταν τύπου τριών ηλεκτροδίων και η εφαρμογή των δυναμικών ήταν εφικτή μέσω ενός ποτενσιοστάτη Ecochemie μοντέλου μ-AutoLab III ο οποίος χειριζόταν ηλεκτρονικά μέσω υπολογιστή.

Εντός του κελιού, τοποθετήθηκαν το ηλεκτρόδιο εργασίας, $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$, γεωμετρικής επιφάνειας 0.785cm^2 , ένα σύρμα λευκόχρυσου σαν βοηθητικό ηλεκτρόδιο, και ένα ηλεκτρόδιο υδραργύρου (MSE: $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4\text{sat.}$, Radiometer REF621; 0.64V vs. SHE) σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς.



Σχήμα 3.1. Ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων α) σχηματική εικόνα β) τομή 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) ηλεκτρόδιο αναφοράς, 3) βοηθητικό ηλεκτρόδιο

3.2.2 Διαδικασία πειραμάτων

Πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας στην άνοδο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$

Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν στο κελί με τη βοήθεια ενός ελεγχόμενου από ηλεκτρονικό υπολογιστή ποτενσιοστάτη Ecochemie μοντέλου $\mu\text{-Autolab III}$). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$, ως αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat) και ως βοηθητικό ένα ηλεκτρόδιο Pt. Σε κάθε βολταμμετρική μέτρηση

λαμβάνονται πέντε σαρώσεις και μελετούνται οι περιοχές δυναμικών -0.6 – 0.8 V vs MSE. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν για κάθε σειρά πειραμάτων οι ίδιοι HClO₄, NaOH και H₂SO₄ σε συγκεντρώσεις 0.25M και 0.5M ο καθένας. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται όλα τα πειράματα που έγιναν.

Πίνακας 3.1. Πίνακας πειραμάτων

Ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂-RuO₂ και Ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂-RuO₂-Pt	
Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων χωρίς οργανική ένωση	
HClO ₄ 0.5M	
NaOH 0.5M	
H ₂ SO ₄ 0.5M	
Σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη	
HClO₄ 0.25M	
CH ₃ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
NaOH 0.25M	
CH ₃ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
H₂SO₄ 0.25M	
CH ₃ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M
HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	0.25M, 0.5M, 1M

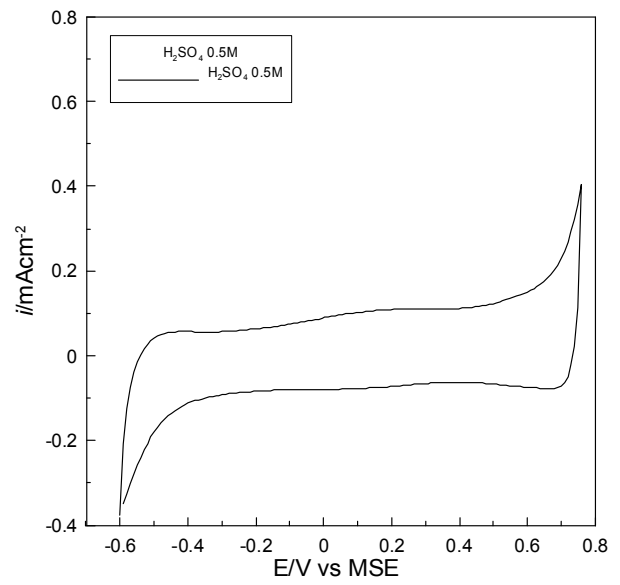
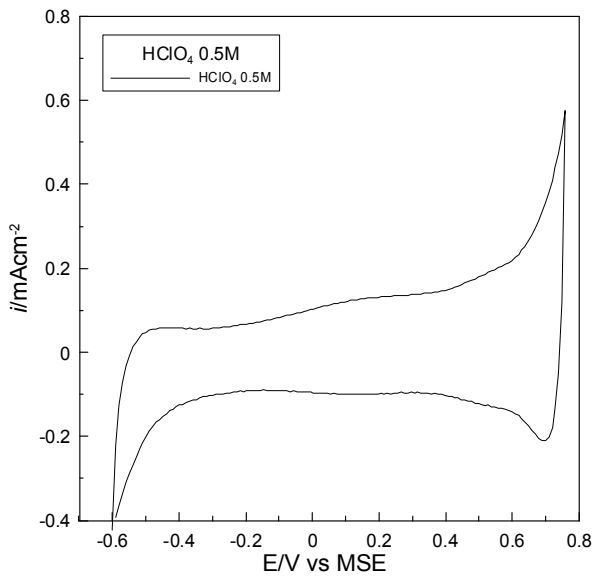
4 Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα - Συζήτηση

4.1 Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων με κυκλική βολταμμετρία

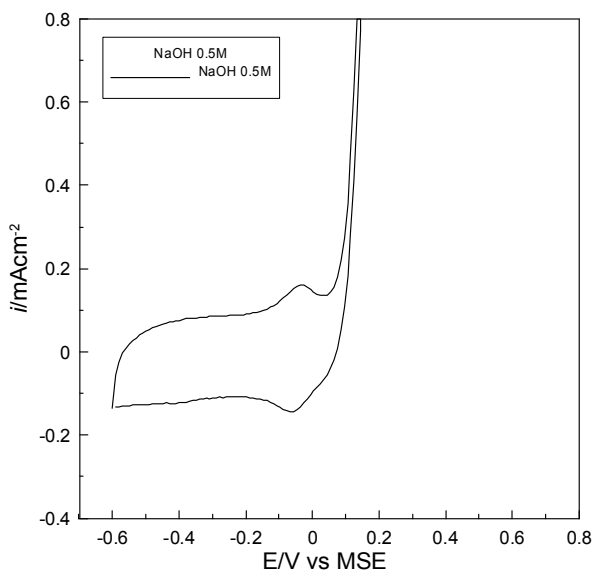
4.1.1 Ti/RuO₂-IrO₂

Τα δυο ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Όπως αναφέρθηκε και στο κομμάτι της θεωρίας, με χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής είναι δυνατόν να καταγραφούν οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο με συμμετοχή τυχόν ροφημένων ειδών. Στην περίπτωση κατά την οποία στον κύριο όγκο του διαλύματος απουσιάζει κάποια ουσία η οποία μπορεί να οξειδωθεί ή αναχθεί, η χρήση της κυκλικής βολταμμετρίας μπορεί να οδηγήσει στην καταγραφή των οξειδοαναγωγικών μεταβολών του ίδιου του ηλεκτροδίου. Ένας τέτοιος χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε σε πρώτη φάση τόσο για το διμεταλλικό ηλεκτρόδιο (RuO₂-IrO₂) όσο και για το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο (RuO₂-IrO₂-Pt). Στο *Σχήμα 4.1* φαίνονται τα βολταμογραφήματα που ελήφθησαν τόσο σε όξινο περιβάλλον (με χρήση HClO₄ ή H₂SO₄) όσο και σε αλκαλικό (με χρήση NaOH).

Παρατηρούμε ότι σε όξινο περιβάλλον παρόλο που αυτό δεν είναι ευκρινές λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές αντιδράσεις, για δυναμικά μεγαλύτερα από 0V vs. MSE, κάτι που μπορεί να αποδοθεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [49], σε οξείδωση τόσο του RuO₂ όσο και του IrO₂ σε ανώτερα οξείδια (π.χ. IrO₃). Στην ίδια περιοχή δυναμικών, κατά την καθοδική πορεία σάρωσης λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις προκειμένου το ηλεκτρόδιο να επανέλθει στην αρχική του μορφή. Η ανυπαρξία ευκρινών κορυφών οξείδωσης και αναγωγής μπορεί να δικαιολογηθεί από τη φύση του ηλεκτροδίου μιας και αυτό αποτελείται από δυο οξείδια τα οποία μπορεί ταυτόχρονα, στο ίδιο εύρος δυναμικών, να οξειδωανέγονται με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών με πολύ μεγάλο εύρος που είναι αδύνατο να διαχωριστούν με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, υπό αλκαλικές συνθήκες είναι εμφανές ένα τουλάχιστον οξειδωαναγωγικό ζεύγος κοντά στα 0V vs. MSE.



(a)



(c)

(b)

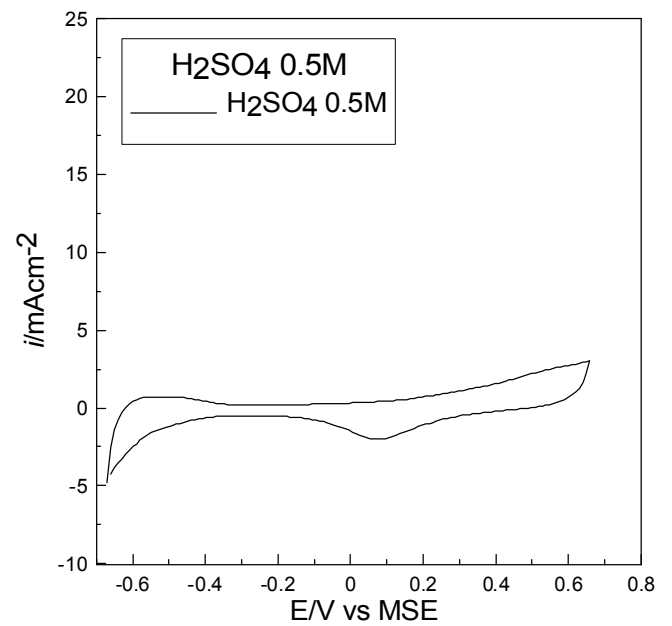
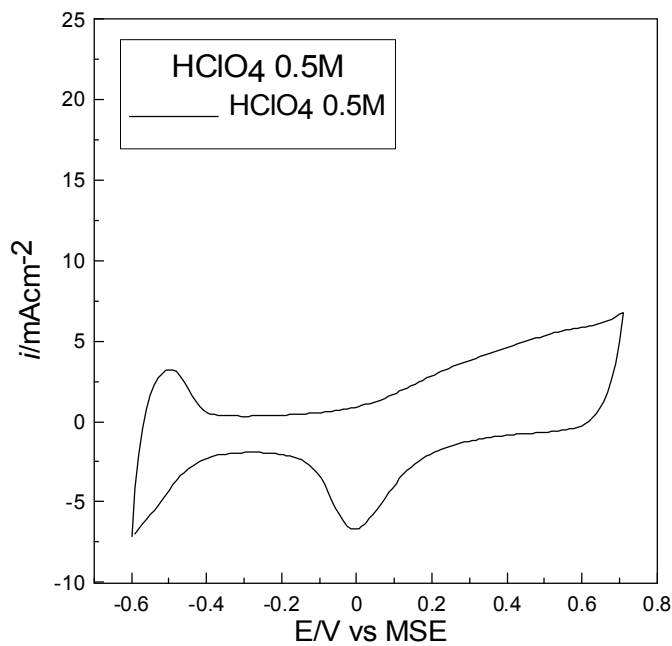
Σχήμα 4.1. Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂ σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. (α) 0.5M HClO₄ (pH=0.58), (b) 0.5M H₂SO₄ (pH=0.64) και (c) 0.5M NaOH (pH=12.81). Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

4.1.2 Ti/RuO₂-IrO₂-Pt

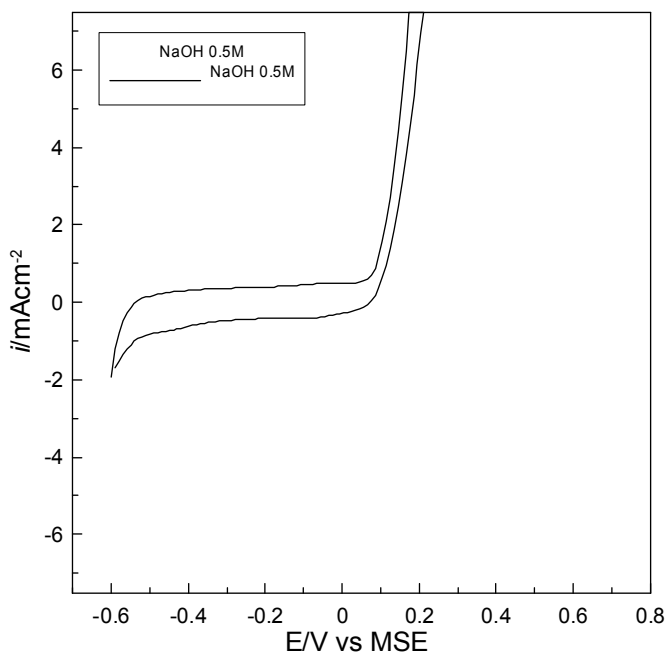
Στις ίδιες ακριβώς συνθήκες πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας και με το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο *Σχήμα 4.2*. Όπως είναι εμφανές το συντριπτικό ποσοστό από τη φόρτιση του ηλεκτροδίου οφείλεται στην πλατίνα.

Χαρακτηριστικά μπορούμε να πούμε ότι το ρεύμα σε όλο σχεδόν το εύρος του δυναμικού είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από αυτό που παρατηρήθηκε στα ηλεκτρόδια χωρίς πλατίνα.

Προκειμένου να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά του τροποποιημένου με πλατίνα ηλεκτροδίου θα συζητηθεί αρχικά η απόκριση ενός τυπικού ηλεκτροδίου πλατίνας σε όξινο περιβάλλον, κάτι που έχει εκτενώς μελετηθεί στη βιβλιογραφία [50]. Μια τέτοια συμπεριφορά φαίνεται στο *Σχήμα 4.3*, για ένα πολυκρυσταλλικό υμένιο πλατίνας [50]. Το συγκεκριμένο βολταμμογράφημα μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις περιοχές (1 έως 4) οι οποίες αντιστοιχούν στις επιφανειακές μεταπτώσεις της Pt κατά τη διάρκεια της κυκλικής σάρωσης. *Σχήμα 4.3*, οι κορυφές αριθμούνται σύμφωνα με την εμφάνισή τους καθώς αυξάνει το δυναμικό σάρωσης. Σε καθοδικά δυναμικά (0-0.3V vs SHE) παρατηρούνται αντιστρεπτές κορυφές H_A και H_C εξαιτίας ρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου σε διαφορετικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα πλατίνας (περιοχή 1). Το εν συνεχεία επίπεδο τμήμα του βολταμμογραφήματος μπορεί να αποδοθεί στην περιοχή της διπλοστοιβάδας, διάστημα κατά το οποίο λαμβάνει χώρα ρόφηση του νερού στην πλατίνα (περιοχή 2). Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού στο ανοδικό τμήμα προκαλεί διαδοχικές κορυφές ροφημένου οξυγόνου η οποίες είναι ενδεικτικές για το σχηματισμό διαφορετικών οξειδίων της πλατίνας (περιοχή 3). Μετά από αυτές τις κορυφές εμφανίζεται ένα πλατό (περιοχή 4) έως ότου φτάσουμε ένα δυναμικό μετά από το οποίο παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος λόγω έκλυσης οξυγόνου στην πλατίνα (κάτι που δε φαίνεται *Σχήμα 4.3* και ισχύει για δυναμικά μεγαλύτερα του 1.25V vs. SHE. Κατά τη διάρκεια της αντίστροφης σάρωσης



(a)

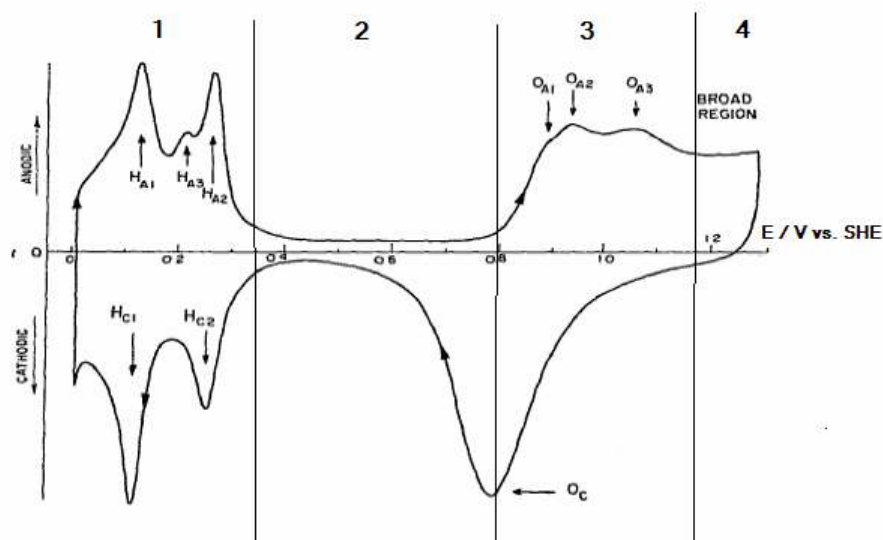


(c)

(b)

Σχήμα 4.2. Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂-Pt σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. (α) 0.5M HClO₄ (pH=0.58), (b) 0.5M H₂SO₄ (pH=0.64) και (c) 0.5M NaOH (pH=12.81). Τα γραμμοσκιασμένα τμήματα αντιστοιχούν στο ηλεκτρόδιο χωρίς πλατίνα (σχήμα 1). Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

τα οξειδια της πλατινας ανάγονται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας καθοδικής κορυφής (κορυφή O_c) [50].



Σχήμα 4.3. Τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα από πολυκρυσταλλικό υμένιο πλατινας σε όξινο περιβάλλον ($0.5M H_2SO_4$) με ρυθμό σάρωσης $100mV/s$ [60].

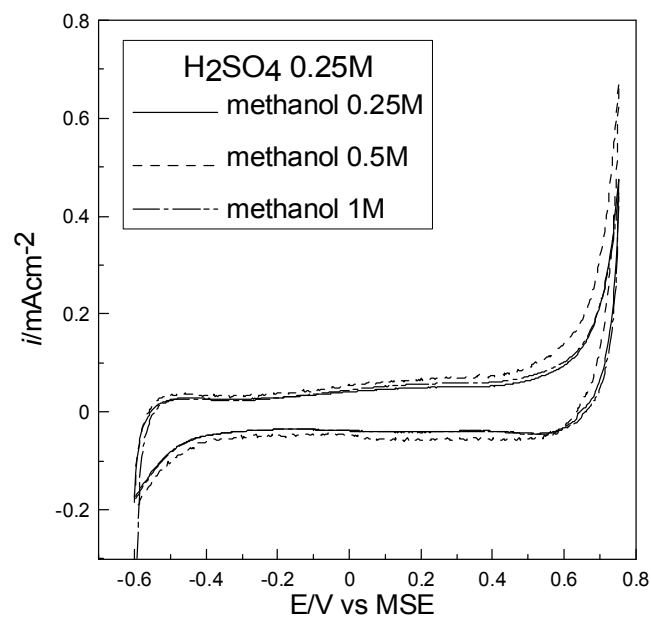
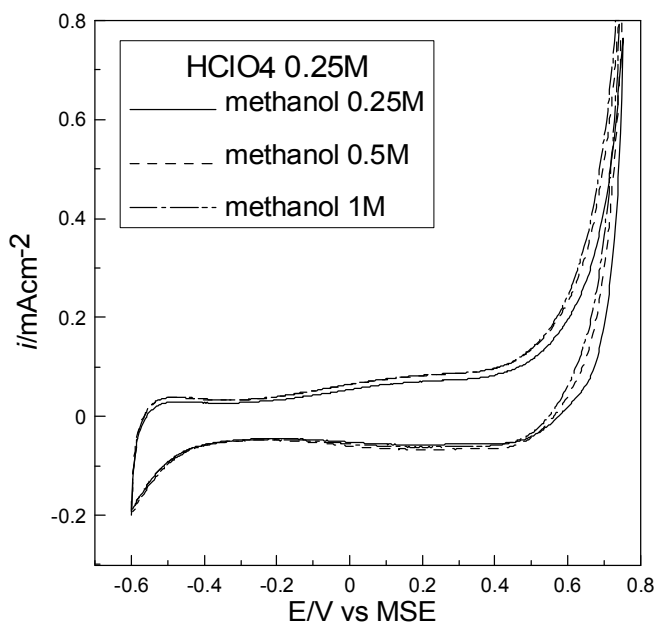
Με βάση την παραπάνω εξήγηση που δόθηκε για τη συμπεριφορά της καθαρής πλατινας (Σχήμα 4.3) μπορούμε να σχολιάσουμε τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.2. Σε όξινο λοιπόν περιβάλλον τα ληφθέντα βολταμμογραφήματα είναι παρόμοια με αυτά της βιβλιογραφίας για καθαρή πλατίνα [50] παρόλο που δεν είναι ευκρινής η περιοχή ρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου. Κάτι τέτοιο μπορεί να δικαιολογηθεί από τις ακαθαρσίες που υπάρχουν στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο μας και δρουν ανασταλτικά για τη ρόφηση υδρογόνου. Από την άλλη μεριά σε αλκαλικό περιβάλλον δεν παρατηρείται απολύτως καμιά απόκριση για δυναμικά μικρότερα του $0.1V$ vs. MSE, ενώ για δυναμικά μεγαλύτερα αυτής της τιμής παρατηρείται έκλυση οξυγόνου.

4.2 Οξείδωση Μεθανόλης

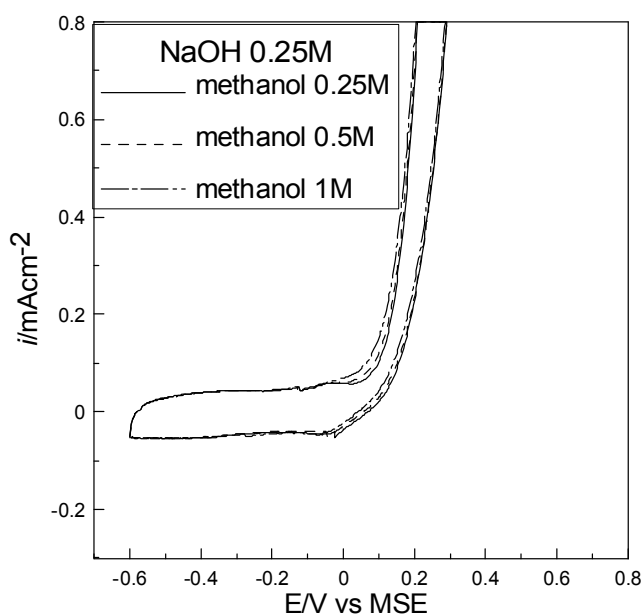
4.2.1 Ti/RuO₂-IrO₂

Έχοντας υπόψη μας ως βολταμμογραφήματα βάσης τα φάσματα που παρουσιάστηκαν στα *Σχήμα 4.1* και *Σχήμα 4.2*, προχωρήσαμε σε πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας υπό την παρουσία οργανικών ενώσεων και για την ακρίβεια διάφορων αλκοολών (μεθανόλη, εθανόλη, προπανόλη και γλυκερόλη). Πειράματα τέτοιου είδους θα μας έδιναν τη δυνατότητα να εξετάσουμε την καταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροδίων προκειμένου αυτά να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Για να εξεταστεί ταυτόχρονα και η βέλτιστη συγκέντρωση της αλκοόλης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, 0.25, 0.5 και 1M. Η επιλογή χαμηλών συγκεντρώσεων αλκοόλης έγινε με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα με πραγματικές μετρήσεις σε κυψελίδες καυσίμου [56] στις οποίες αναφέρεται ότι συγκεντρώσεις πάνω από 2M δρουν ανασταλτικά στη λειτουργία των κυψελίδων.

Αρχικά ως υποψήφιο καύσιμο δοκιμάστηκε η μεθανόλη κυρίως λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς της, της σχετικά εύκολης οξείδωσής της και της ευκολότερης μεταφοράς της (σε σχέση με το υδρογόνο). Επίσης ως ένα απλό μόριο, χωρίς δεσμούς C-C, θα μπορούσε να δώσει κατά κύριο λόγο σαν προϊόν οξείδωσης διοξείδιο του άνθρακα και όχι οργανικές ενώσεις που θα μπλόκαραν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη [51, 52]. Τα αποτελέσματα για το ηλεκτρόδιο του IrO₂-RuO₂ φαίνονται στο *Σχήμα 4.4*. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε σε όξινες συνθήκες το φάσμα που παρατηρήθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις μεθανόλης είναι παρόμοιο με το φάσμα βάσης που παρουσιάστηκε στο *Σχήμα 4.1-a* (χωρίς την παρουσία οργανικής ένωσης).



(a)



(b)

Σχήμα 4.4.

Κυκλικά βολταμμογραφήματα $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) μεθανόλης. Θερμοκρασία 25°C , ρυθμός σάρωσης 30mV/s .

I

Κατά συνέπεια συμπεραίνουμε ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο των δυο οξειδίων δεν αποτελεί καλό καταλύτη για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Ακόμα και σε βασικό περιβάλλον Σχήμα 4.4-c δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση από το φάσμα βάσης (Σχήμα 4.1-c), ούτε κάποια επιπλέον κορυφή οξείδωσης.

4.2.2 Ti/RuO₂-IrO₂-Pt

Στο *Σχήμα 4.5* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο. Πιο ειδικά, σε όξινες συνθήκες παρατηρούνται δυο οξειδωτικές κορυφές, μια κατά την ανοδική σάρωση και μια κατά την καθοδική. Η πραγματοποίηση των οξειδωτικών αυτών αντιδράσεων μπορεί να αποδοθεί σε ενεργά κέντρα της πλατίνας μιας και όπως σχολιάστηκε στο *Σχήμα 4.2* τα τμήματα των οξειδίων ιριδίου και ρουθηνίου δεν παρουσιάζουν κάποια καταλυτική ενεργότητα. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες οξείδωσης μεθανόλης σε πλατίνα [53, 54, 55] η συνολική αντίδραση περιλαμβάνει την απελευθέρωση έξι ηλεκτρονίων και μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

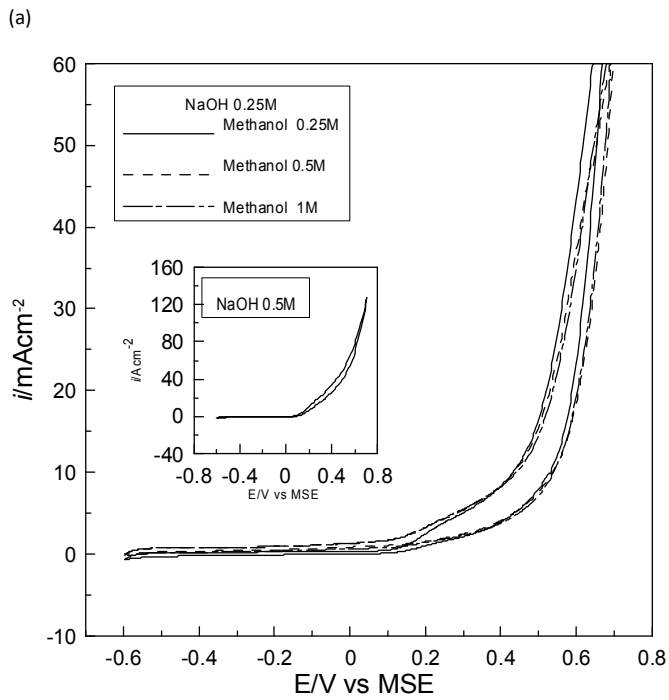
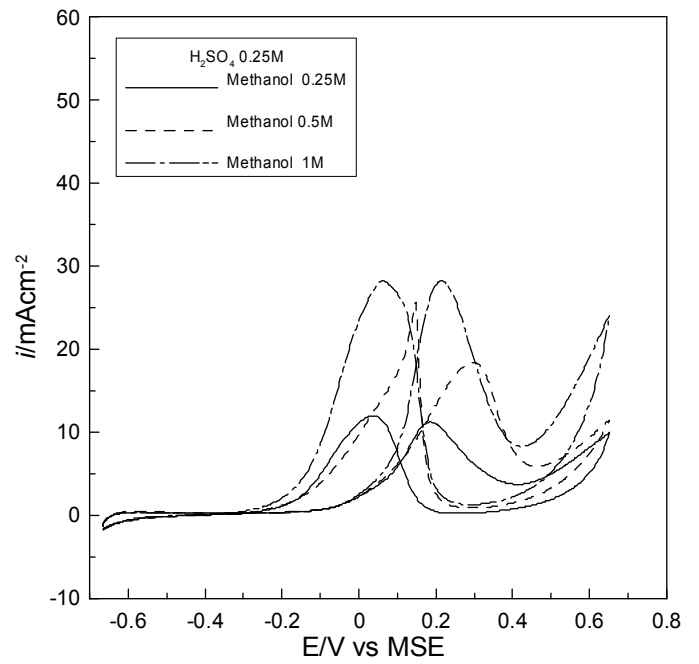
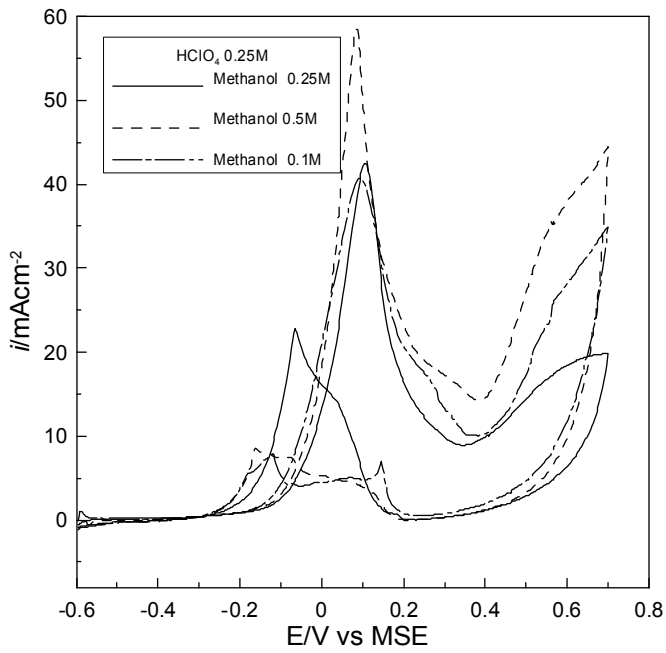


Γενικά η ρόφηση της μεθανόλης στα ενεργά κέντρα της πλατίνας είναι διασπαστική και οδηγεί σε ροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα, CO, το οποίο δρα ως δηλητήριο για την απ' ευθείας ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση της μεθανόλης, μιας και μπλοκάρει τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας. Επίσης η ρόφηση της μεθανόλης στην πλατίνα πρέπει να θεωρείται περισσότερο ως μια σειρά γρήγορων συνεχόμενων αντιδράσεων αφυδρογόνωσης όπως περιγράφεται στην αντίδραση (2) και λιγότερο ως μια απλή αντίδραση ροφημένων ειδών:



Όλα τα στάδια της αντίδρασης (4.2) συνοδεύονται από την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου και ενός πρωτονίου οδηγώντας στο σχηματισμό ροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα.

Έχοντας υπόψη μας το *Σχήμα 4.2-a* ως προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε το φάσματα του *Σχήμα 4.5* και πιο συγκεκριμένα αυτά που ελήφθησαν σε όξινο περιβάλλον (*Σχήμα 4.5-a* και *b*). Τα φάσματα λοιπόν αυτά παρουσιάζουν δυο διαχωρισμένες οξειδωτικές κορυφές. Η πρώτη κατά τη διάρκεια της ανοδικής σάρωσης και η δεύτερη, σε μικρότερα δυναμικά από την πρώτη, κατά τη διάρκεια της αντίστροφης σάρωσης (*Σχήμα 4.5-a*). Αφυδρογόνωση της μεθανόλης λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιό μας σε πολύ χαμηλά δυναμικά (-0.5V vs. MSE), με αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας, να μπλοκάρονται από ροφημένο CO και να μη λαμβάνει χώρα περαιτέρω διασπαστική ρόφηση της μεθανόλης.



(b)

Σχήμα 4.5.
 Κυκλικά βολταμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂-Pt σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) μεθανόλης. Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

Κατά συνέπεια το ρεύμα το οποίο καταγράφεται να είναι πολύ μικρό. Για δυναμικά μεγαλύτερα του 0V vs. MSE πραγματοποιείται ενεργοποίηση των μορίων του νερού στην πλατίνα μέσω της παρακάτω αντίδρασης:



Οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες βρίσκονται ροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορούν να αντιδράσουν με ροφημένο CO προς παραγωγή CO₂ και ταυτόχρονη απελευθέρωση ενεργών κέντρων Pt. Οι τελευταίες είναι διαθέσιμες για περαιτέρω ρόφηση μεθανόλης. Ως εκ τούτου οξειδωση μεθανόλης μπορεί να λάβει χώρα, κάτι το οποίο επηρεάζει το ρεύμα που καταγράφεται (Σχήμα 4.5-α και β) αυξάνοντάς το. Καθώς το δυναμικό συνεχίζει να αυξάνει (>0.1V vs. MSE), αρχίζει ο σχηματισμός οξειδίων της πλατίνας ή με άλλα λόγια ενώσεων που δεν παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες. Το αποτέλεσμα είναι να είναι αδύνατη η επιπλέον ρόφηση μεθανόλης άρα και η οξείδωσή της. Αυτό εξηγεί τη μείωση του ρεύματος που καταγράφεται στο βολταμμογράφημα. Αντιστρέφοντας τώρα το δυναμικό, προκειμένου να καταγράψουμε το καθοδικό κομμάτι του φάσματος, τα οξείδια της πλατίνας ανάγονται, με αποτέλεσμα η ρόφηση της μεθανόλης να είναι ξανά εφικτή και το καταγραφόμενο ρεύμα να αυξάνει ξανά. Καθώς όμως το δυναμικό μειώνεται και φτάνει προς την τιμή του -0.1V vs. MSE, τα μόρια του νερού δεν είναι πλέον ενεργοποιημένα και το οξειδωτικό ρεύμα μειώνεται, ολοκληρώνοντας τη δεύτερη οξειδωτική κορυφή.

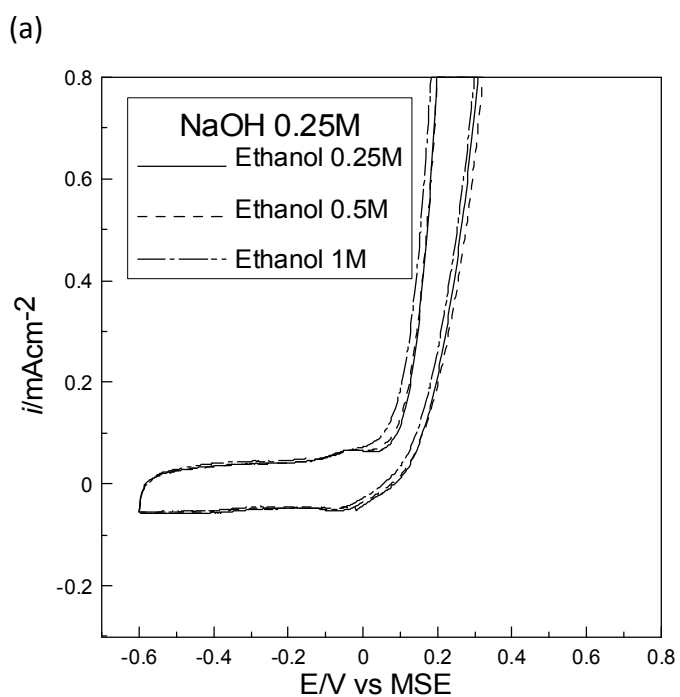
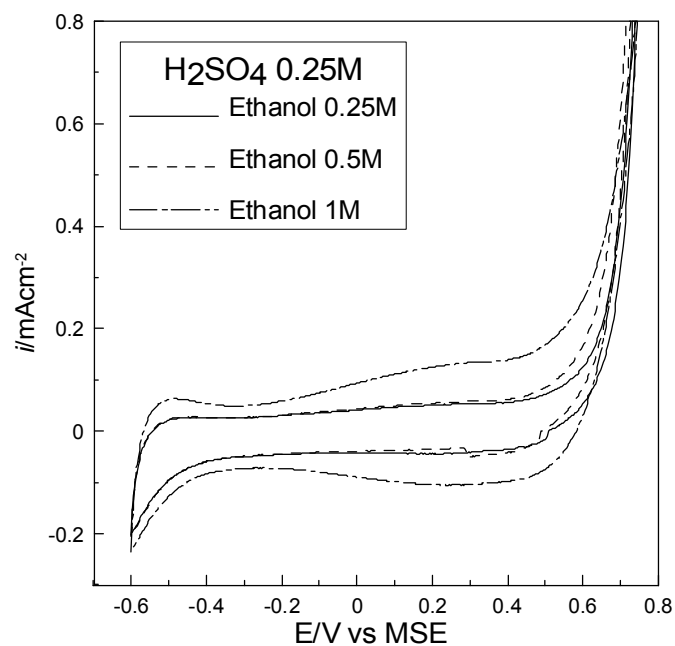
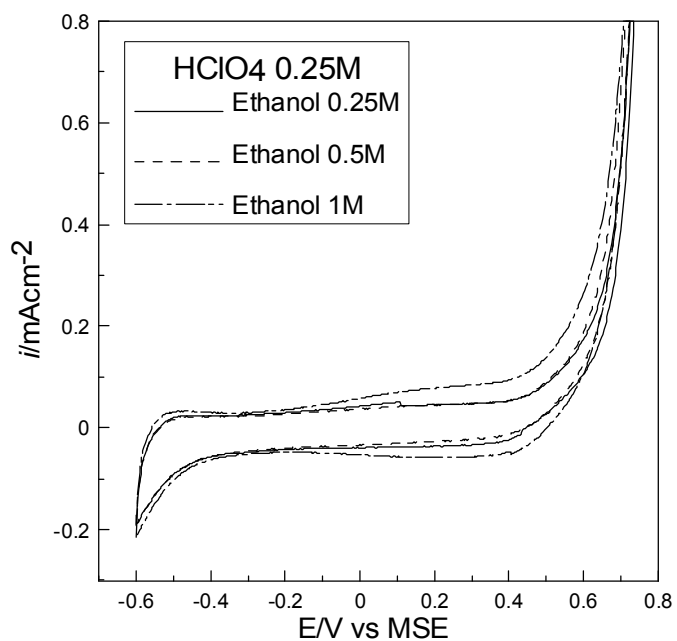
Για τη σύγκριση μεταξύ των δύο συμπεριφορών της μεθανόλης σε όξινες συνθήκες, μπορούμε να πούμε χαρακτηριστικά, ότι η οξείδωση της μεθανόλης ευνοείται σε όξινες συνθήκες και συγκεκριμένα στην παρουσία του HClO₄ σαν ηλεκτρολύτη. Σε αυτή την περίπτωση, η οξειδωτική κορυφή κατά τα ανοδικά δυναμικά, δίνει ένταση ρεύματος της τάξης του 40 Acm⁻², ενώ με ηλεκτρολύτη το H₂SO₄, η ένταση ρεύματος είναι μικρότερη (30 Acm⁻²). Το ίδιο συμβαίνει και στην καθοδική οξειδωτική κορυφή, η οποία δίνει μεγαλύτερη ένταση ρεύματος στην περίπτωση του HClO₄.

4.3 Οξείδωση Αιθανόλης

4.3.1 Ti/RuO₂-IrO₂

Ως δεύτερο υποψήφιο καύσιμο δοκιμάστηκε η αιθανόλη. Όπως η μεθανόλη, έτσι και η αιθανόλη είναι διαθέσιμη στην αγορά και είναι εύκολη στη μεταφορά της. Μπορεί δε να βρεθεί και ως βιοαιθανόλη μετά από διεργασίες ζύμωσης ελαίων. Η οξείδωσή της είναι πιο περίπλοκη (σε σχέση με της μεθανόλης), λόγω του ότι το μόριο της έχει δεσμούς άνθρακα-άνθρακα (C-C). Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αιθανόλη δείχνει να αποτελεί υποσχόμενο καύσιμο για την τεχνολογία των κυψελίδων DAFC.

Τα αποτελέσματα για το ηλεκτρόδιο του IrO₂-RuO₂ φαίνονται στο *Σχήμα 4.6*. Σε όξινες συνθήκες το φάσμα που παρατηρήθηκε για μικρές συγκεντρώσεις (0.25 και 0.5M) αιθανόλης είναι παρόμοιο με το φάσμα βάσης που παρουσιάστηκε στο *Σχήμα 4.1* (χωρίς την παρουσία οργανικής ένωσης). Όσο η συγκέντρωση μεγαλώνει (π.χ 1M), παρατηρήθηκε αύξηση του βολταμμετρικού φορτίου, η οποία είναι ένδειξη ότι υπό αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα οξείδωση αιθανόλης. Σε βασικό περιβάλλον (*Σχήμα 4.6-c*) δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση από το φάσμα βάσης (*Σχήμα 4.1-c*), ούτε κάποια επιπλέον κορυφή οξείδωσης.



(b)

Σχήμα 4.6. Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO_2-RuO_2 σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) αιθανόλης. Θερμοκρασία $25^\circ C$, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

I

4.3.2 Ti/RuO₂-IrO₂-Pt

Στο *Σχήμα 4.7* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο. Σε όξινες συνθήκες παρατηρούνται δυο οξειδωτικές κορυφές, μια κατά την ανοδική σάρωση και μια κατά την καθοδική. Η πραγματοποίηση των οξειδωτικών αυτών αντιδράσεων μπορεί να αποδοθεί σε ενεργά κέντρα της πλατίνας μιας και όπως σχολιάστηκε στο *Σχήμα 4.2* τα τμήματα των οξειδίων ιριδίου και ρουθηνίου δεν παρουσιάζουν κάποια καταλυτική ενεργότητα. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, οι οξειδώσεις αλκοολών σε πλατίνα περιγράφονται από την εξίσωση:



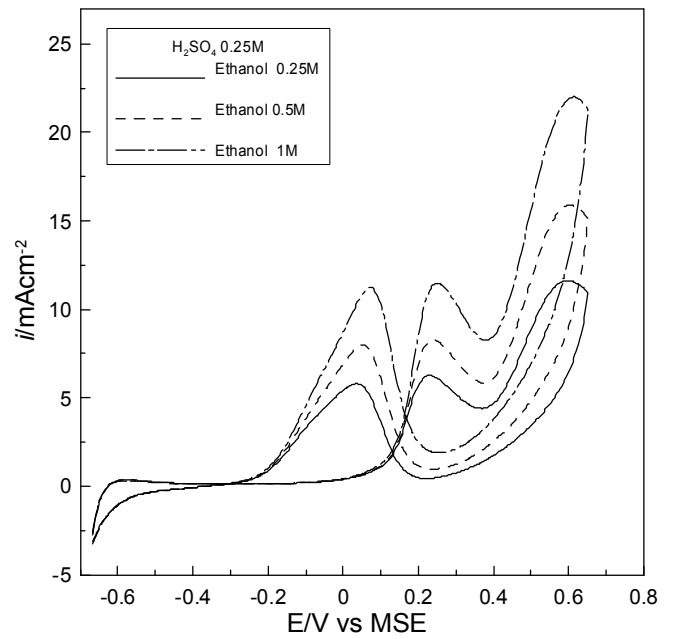
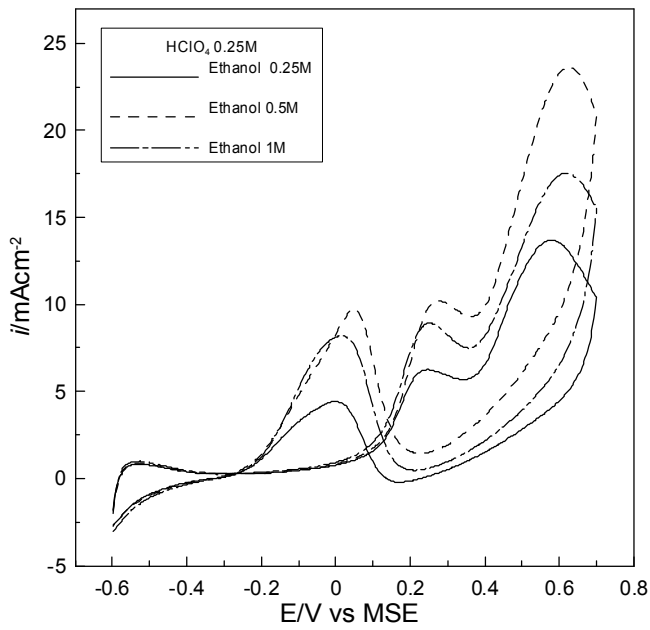
Όπου τα ροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα R_{ads} μπορούν οξειδωθούν περαιτέρω και να δώσουν CO₂.

Η συνολική αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης, απελευθερώνει δώδεκα ηλεκτρόνια και περιγράφεται από την εξίσωση:

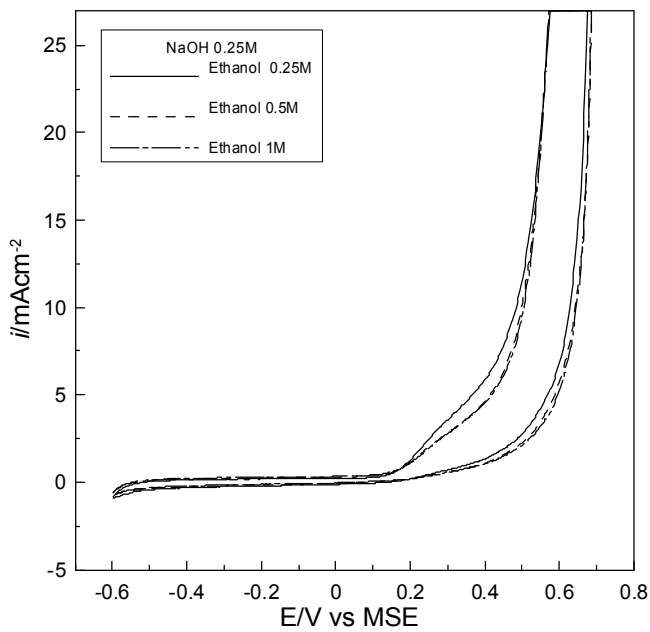


Σε καθαρά ηλεκτρόδια πλατίνας, η επιφάνεια δηλητηριάζεται ραγδαία από ροφημένο CO. Άλλα ροφημένα ενδιάμεσα είδη αντίδρασης που επισημάνθηκαν είναι η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και άλλα παραπροϊόντα [57-59].

Έχοντας και πάλι υπόψη μας το *Σχήμα 4.2* θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε τα φάσματα του *Σχήμα 4.7* και πιο συγκεκριμένα αυτά που ελήφθησαν σε όξινο περιβάλλον (*Σχήμα 4.7-a* και *b*).



(a)



(b)

Σχήμα 4.7.

Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂-Pt σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) αιθανόλης. Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

I

Τα φάσματα λοιπόν του *Σχήμα 4.7*, παρουσιάζουν δυο διαχωρισμένες οξειδωτικές κορυφές. Η πρώτη κατά τη διάρκεια της ανοδικής σάρωσης (0.3V vs. MSE) και η δεύτερη, σε μικρότερα δυναμικά από την πρώτη (0V vs. MSE), κατά τη διάρκεια της αντίστροφης σάρωσης. Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο σε πολύ χαμηλά δυναμικά (-0.5V vs. MSE), με αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας, να μπλοκάρονται από ροφημένο CO και να μη λαμβάνει χώρα περαιτέρω ρόφηση αιθανόλης συνεπώς το ρεύμα μειώνεται. Για δυναμικά μεγαλύτερα του 0V vs. MSE πραγματοποιείται ενεργοποίηση των μορίων του νερού στην πλατίνα μέσω της παρακάτω αντίδρασης:



Οι ροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ρίζες υδροξυλίου, μπορούν να αντιδράσουν με ροφημένο CO προς παραγωγή CO₂ και ταυτόχρονη απελευθέρωση ενεργών κέντρων Pt, επομένως, μπορεί να γίνει περαιτέρω ρόφηση αιθανόλης. Ως εκ τούτου, η οξείδωση αιθανόλης μπορεί να λάβει χώρα ξανά, κάτι το οποίο φαίνεται στο ρεύμα που αυξάνεται (στα 0.3V vs. MSE, $i=10 \text{ A/cm}^2$). Καθώς το δυναμικό συνεχίζει να αυξάνει (>0.3V vs. MSE), αρχίζει ο σχηματισμός οξειδίων της πλατίνας που δεν παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η επιπλέον ρόφηση αιθανόλης άρα και η οξείδωσή της, και έτσι το ρεύμα μειώνεται ξανά. Στα καθοδικά δυναμικά, τα οξείδια της πλατίνας ανάγονται, με αποτέλεσμα η ρόφηση της αιθανόλης να είναι ξανά εφικτή και το ρεύμα να αυξάνει ξανά. Καθώς όμως το δυναμικό μειώνεται και φτάνει προς την τιμή του 0V vs. MSE, τα μόρια του νερού δεν είναι πλέον ενεργοποιημένα και το οξειδωτικό ρεύμα μειώνεται, ολοκληρώνοντας τη δεύτερη οξειδωτική κορυφή.

Συγκρίνοντας αρχικά τη συμπεριφορά αιθανόλης σε όξινες συνθήκες (*Σχήμα 4.7-a και b*), δεν διακρίνεται καμία διαφοροποίηση στις εντάσεις ρεύματος που καταγράφονται τόσο με ηλεκτρολύτη HClO₄, όπως και με H₂SO₄, το μέγιστο ρεύμα είναι της τάξης των 10 A/cm².

Συγκρίνοντας την οξείδωση της μεθανόλης με την οξείδωση αιθανόλης στο ηλεκτρόδιο Ti/RuO₂-IrO₂-Pt, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της μεθανόλης καταγράφεται υψηλότερη

ένταση ρεύματος τόσο με ηλεκτρολύτη HClO_4 όσο και με H_2SO_4 από αυτήν που παρατηρήθηκε κατά την οξείδωση αιθανόλης.

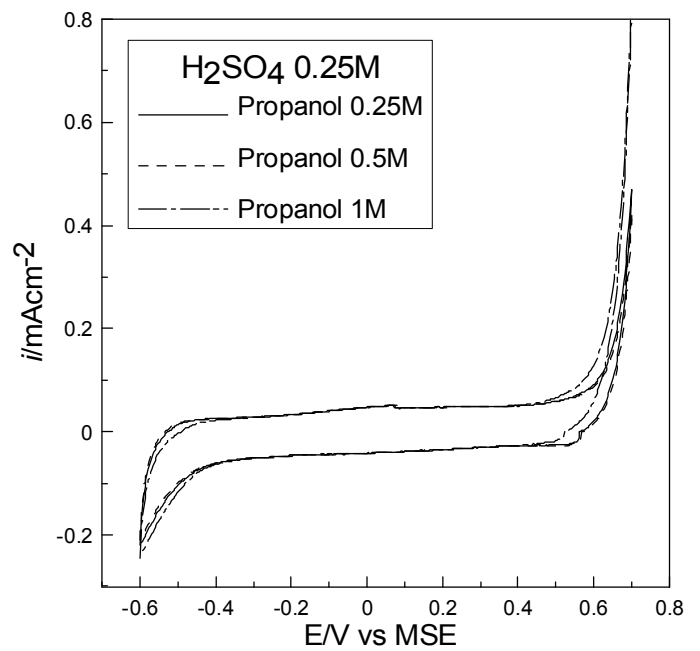
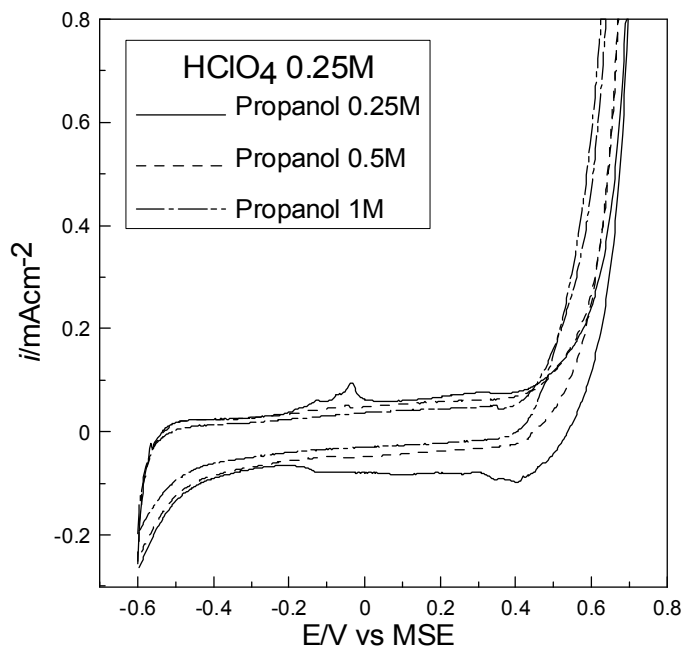
4.4 Οξείδωση Προπανόλης

4.4.1 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$

Το τρίτο καύσιμο που δοκιμάστηκε ήταν η προπανόλη. Η οξείδωσή της είναι πιο περίπλοκη σε σχέση με της αιθανόλης, λόγω του ότι το μόριο της έχει πιο πολλούς δεσμούς C-C. Παρόλα αυτά, η προπανόλη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στις DAFC.

Τα αποτελέσματα για το ηλεκτρόδιο του $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ φαίνονται στο *Σχήμα 4.8*. Όπως και στην περίπτωση των υπολοίπων αλκοολών που δοκιμάστηκαν, έτσι και εδώ, το φάσμα που παρατηρήθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις προπανόλης είναι παρόμοιο με το φάσμα βάσης που παρουσιάστηκε στο *Σχήμα 4.1* (χωρίς την παρουσία οργανικής ένωσης) κυρίως σε όξινες συνθήκες. Σε αλκαλικό περιβάλλον και για μικρές συγκεντρώσεις προπανόλης διακρίνεται μια αύξηση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους (0,1V vs MSE) η οποία όμως πιθανά να συνδέεται με οξείδωση της αλκοόλης.

Κατά συνέπεια, μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο των δυο οξειδίων δεν αποτελεί καλό καταλύτη για την οξείδωση προπανόλης.

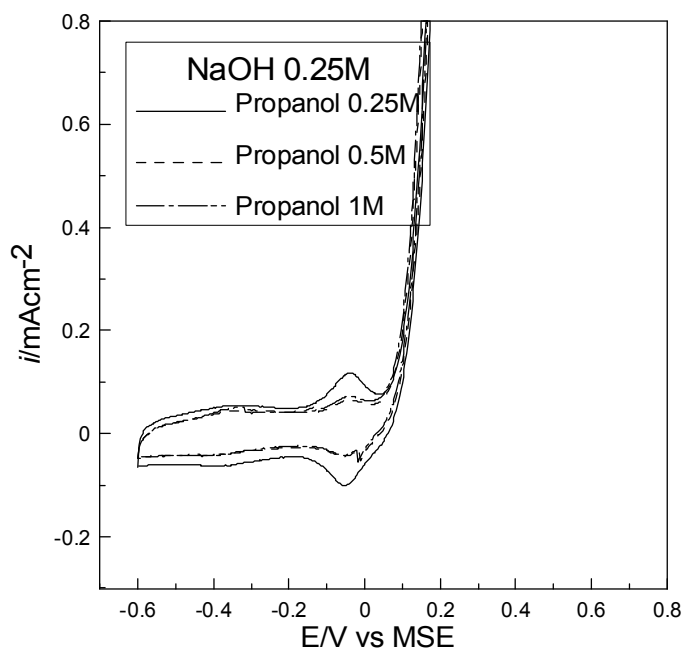


(a)

(b)

Σχήμα 4.8.

Κυκλικά βολταμμογραφήματα $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) προπανόλης. Θερμοκρασία 25°C , ρυθμός σάρωσης 30mV/s.



l

4.4.2 Ti/RuO₂-IrO₂-Pt

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο.

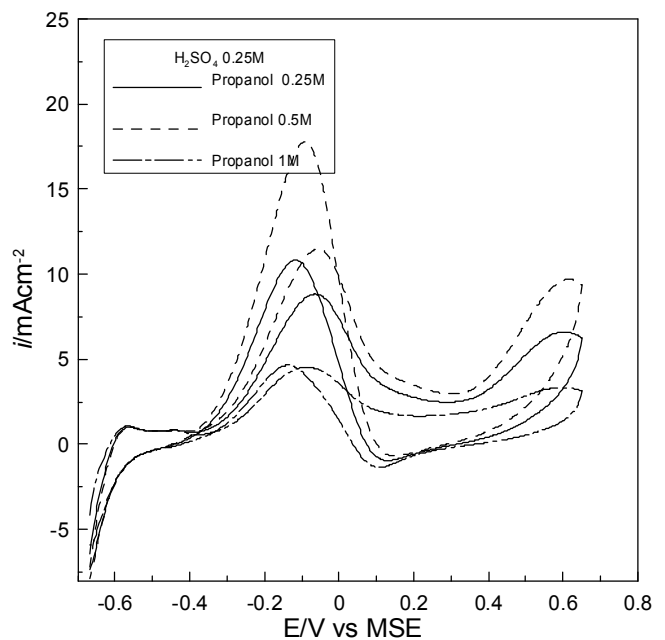
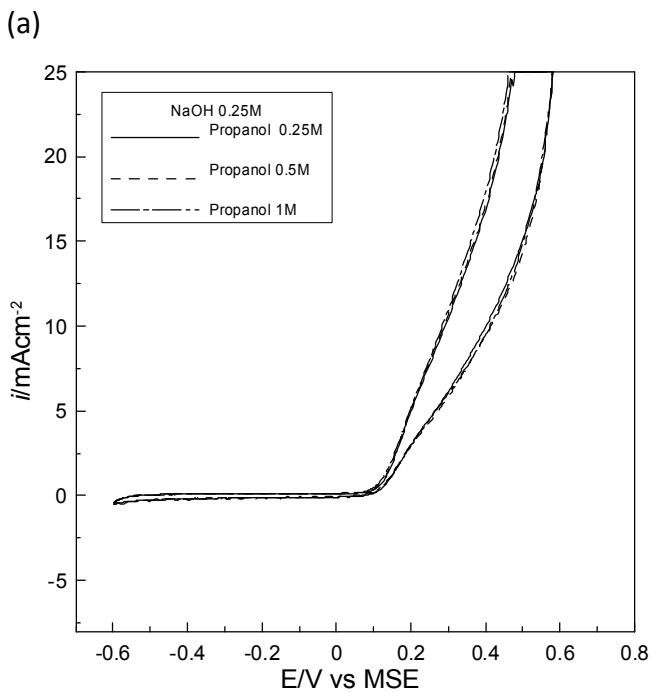
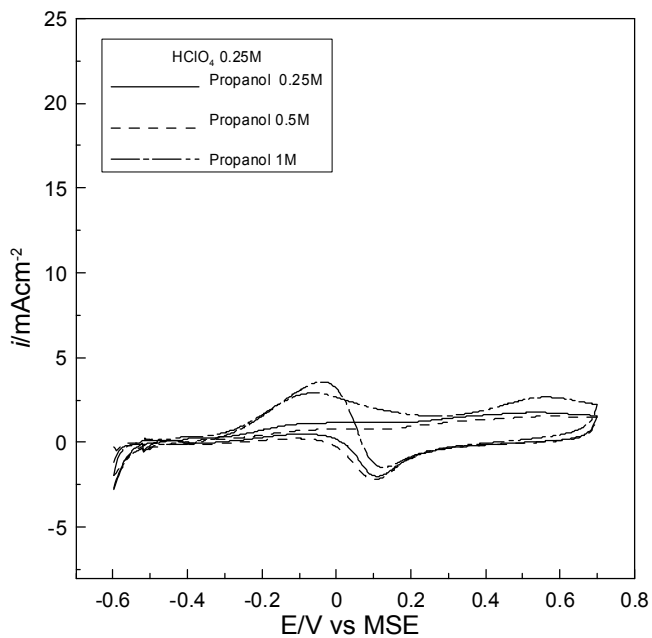
Πιο ειδικά, στο Σχήμα 4.9-a με ηλεκτρολύτη HClO₄, παρατηρούνται δύο οξειδωτικές κορυφές μία στα ανοδικά δυναμικά (-0.05V vs. MSE) και μία στα καθοδικά δυναμικά (0V vs. MSE) για μεγάλη συγκέντρωση προπανόλης (1M). Στις περιπτώσεις προπανόλης 0.25M και 0.5M δεν παρατηρείται καθόλου οξειδωτική κορυφή. Επίσης, σε όλες τις συγκεντρώσεις προπανόλης, είναι εμφανής η καθοδική κορυφή αναγωγής, στα 0.1V vs. MSE, που συνδέεται με την αναγωγή του οξειδίου της πλατίνας.

Στο Σχήμα 4.9-b με ηλεκτρολύτη το H₂SO₄ παρατηρούνται δύο οξειδωτικές κορυφές, για όλες τις συγκεντρώσεις της προπανόλης, μία κατά την ανοδική σάρωση (-0.05V vs. MSE), και μία κατά την καθοδική (-0.1V vs. MSE). Εμφανής είναι και εδώ η κορυφή αναγωγής του οξειδίου πλατίνας στην καθοδική σάρωση, στα 0.1V vs. MSE.

Συγκρίνοντας τις δύο συμπεριφορές οξείδωσης προπανόλης σε όξινες συνθήκες, παρατηρείται αυξημένη ένταση ρεύματος στην περίπτωση που ηλεκτρολύτης είναι το H₂SO₄ (μεγαλύτερη από 10 A/cm²). Στην περίπτωση που ηλεκτρολύτης είναι το HClO₄, η ένταση του ρεύματος είναι μικρότερη (κάτω από 5 A/cm²). Συνεπώς, η οξείδωση προπανόλης ευνοείται σε όξινες συνθήκες με ηλεκτρολύτη το H₂SO₄.

Σε σύγκριση με την οξείδωση των προηγούμενων ενώσεων που δοκιμάστηκαν (μεθανόλη, αιθανόλη), η προπανόλη δίνει συγκρίσιμες τιμές.

Ενδεικτικό της ύπαρξης σταθερών ενδιάμεσων προϊόντων είναι ότι η δεύτερη οξειδωτική κορυφή είναι μεγαλύτερη από την πρώτη (στην περίπτωση αιθανόλης) Ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά είχαμε παρατηρήσει στην περίπτωση της μεθανόλης. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι ενδεικτικό για το διαφορετικό μηχανισμό οξείδωσης.



(b)

Σχήμα 4.9.

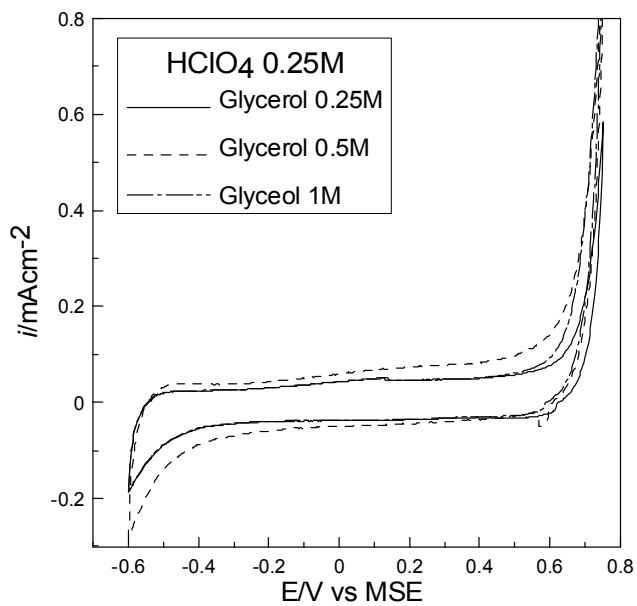
Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂-Pt σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) προπανόλης. Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

4.5 Οξείδωση Γλυκερόλης

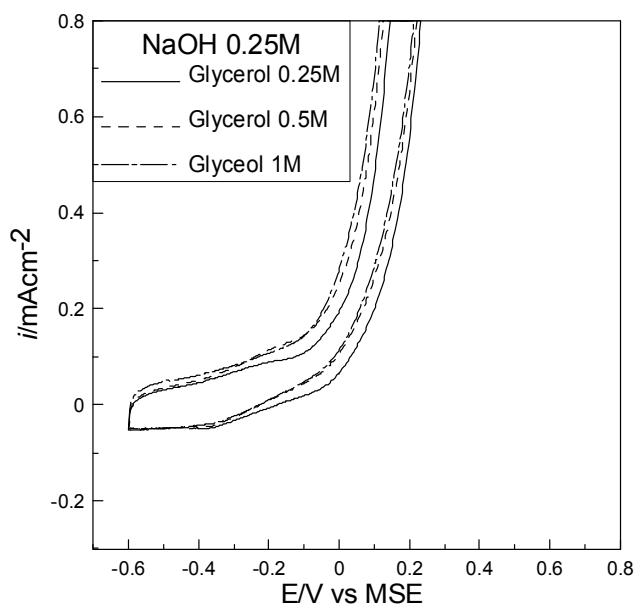
4.5.1 Ti/RuO₂-IrO₂

Το τέταρτο και τελευταίο καύσιμο που δοκιμάστηκε είναι η γλυκερόλη. Ανήκει στην κατηγορία των αλκοολών, και συγκεκριμένα στην κατηγορία τριολών. Είναι πιο σύνθετο μόριο (σε σχέση με τα προηγούμενα που δοκιμάστηκαν), με τρία υδροξύλια και τρία άτομα άνθρακα. Έχει μεγάλη διαθεσιμότητα και μεταφέρεται εύκολα. Είναι απόβλητο βιομηχανιών παραγωγής βιοντίζελ, γι' αυτό και θα μπορούσε να αποτελέσει εύκολα, τροφοδοσία για κυψέλες καυσίμου. Η οξείδωσή της είναι περίπλοκη, λόγω του ότι το μόριο της έχει πιο πολλούς δεσμούς C-C.

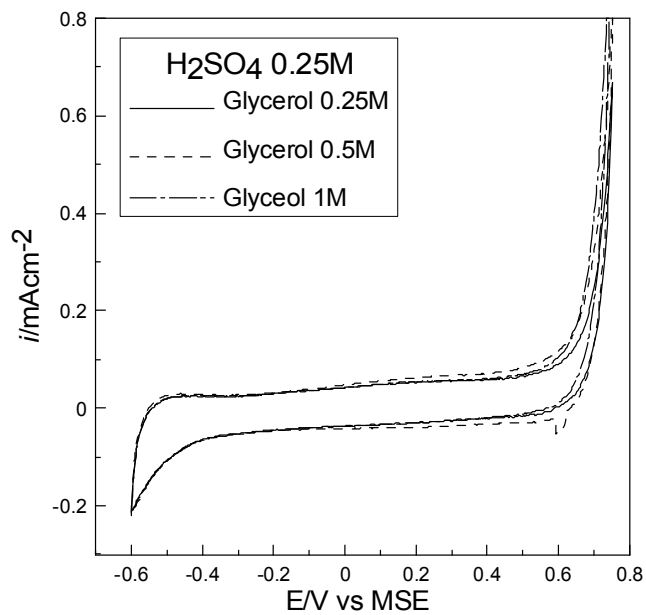
Τα αποτελέσματα για το ηλεκτρόδιο του IrO₂-RuO₂ φαίνονται στο *Σχήμα 4.10*. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε σε όξινες συνθήκες το φάσμα που παρατηρήθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις γλυκερόλης είναι παρόμοιο με το φάσμα βάσης που παρουσιάστηκε στο *Σχήμα 4.1* (χωρίς την παρουσία οργανικής ένωσης). Κατά συνέπεια συμπεραίνουμε ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο των δυο οξειδίων δεν αποτελεί καλό καταλύτη για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Ακόμα και σε βασικό περιβάλλον (*Σχήμα 4.10-c*) δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση από το φάσμα βάσης (*Σχήμα 4.1-c*), ούτε κάποια επιπλέον κορυφή οξείδωσης.



(a)



I



(b)

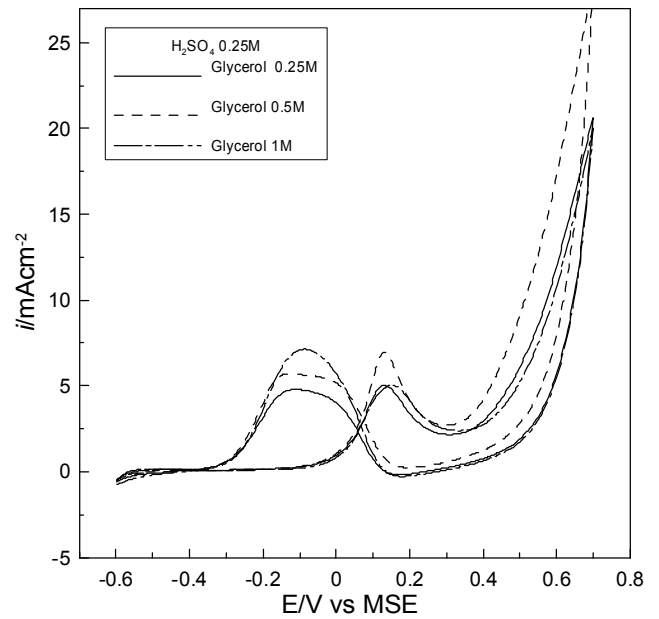
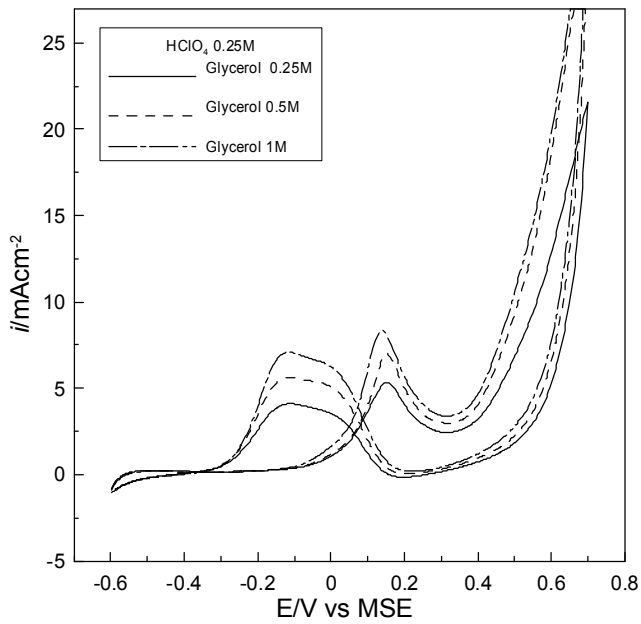
Σχήμα 4.10. Κυκλικά βολταμμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂ σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσε (0.25, 0.5 και 1 M) γλυκερόλης. Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

4.5.2 Ti/RuO₂-IrO₂-Pt

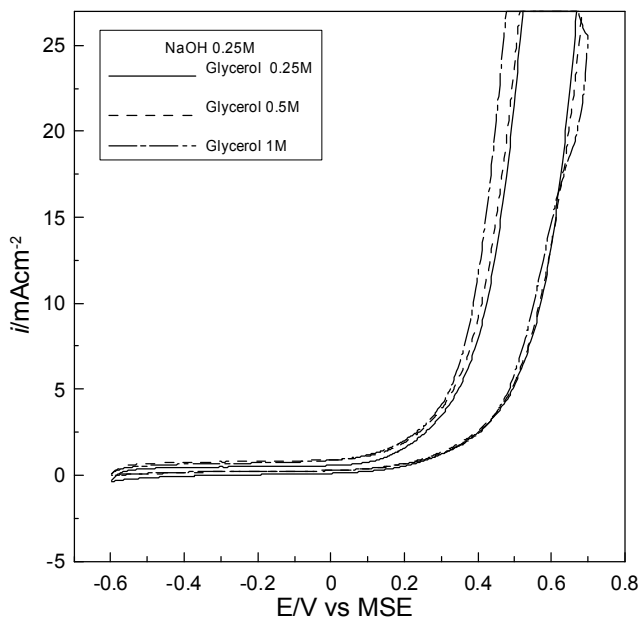
Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο.

Σε όξινες συνθήκες παρατηρούνται ευκρινώς τρεις οξειδωτικές κορυφές. Η πρώτη κατά την ανοδική σάρωση, στα 0.2V vs. MSE και οι άλλες δύο κατά την καθοδική, μία στα -0.15V vs. MSE και μία στα -0.05V vs. MSE. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οξειδώνονται και άλλες οργανικές ενώσεις (προϊόντα μερικής οξείδωσης της γλυκερόλης) οι οποίες ήταν ροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό φαίνεται στην καθοδική σάρωση με την εμφάνιση διπλής κορυφής στα δυναμικά -0.1 και -0.15V vs. MSE.

Στην περίπτωση της οξείδωσης της γλυκερόλης, παρατηρούνται πιο χαμηλές εντάσεις ρεύματος (σε σχέση με τις προηγούμενες οργανικές ενώσεις), κάτι το οποίο δείχνει πως υπάρχει δυσκολία στην πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει γιατί το μόριο της γλυκερόλης είναι αρκετά πολύπλοκο, με πολλά άτομα άνθρακα. Κατά συνέπεια, συμπεραίνουμε ότι όσο πιο πολύπλοκο είναι το μόριο της οργανικής ένωσης, τόσο πιο δύσκολη είναι η οξείδωσή της.



(a)



(b)

Σχήμα 4.11. Κυκλικά βολταμογραφήματα Ti/IrO₂-RuO₂-Pt σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 M) γλυκερόλης. Θερμοκρασία 25°C, ρυθμός σάρωσης 30mV/s.

I

5 Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά, ένα διμεταλλικό ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ και ένα τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Pt}$, με τη τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Παράλληλα, εξετάστηκε η καταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροδίων υπό την παρουσία διαφόρων αλκοολών, προκειμένου αυτά να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης και γλυκερόλης και μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης στην οξειδωτική αντίδραση.

Γενικά, στα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ δεν παρατηρήθηκαν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που να οφείλονται στην οξείδωση των οργανικών ουσιών, παρά μόνο αντιδράσεις του ηλεκτροδίου, το οποίο αποτελείται από δύο οξείδια που μπορεί να οξειδώνονται ή να ανάγονται. Δεν παρατηρήθηκε καμιά διαφοροποίηση των φασμάτων βάσης με αυτά υπό την παρουσία αλκοόλης, εκτός της περίπτωσης όπου εξετάστηκε η οξείδωση αιθανόλης σε μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη H_2SO_4 . Γενικά όμως, το ηλεκτρόδιο των δύο οξειδίων δεν αποτελεί καλό καταλύτη για αντιδράσεις οξείδωσης αλκοολών.

Αντίθετα, το τροποποιημένο με πλατίνα ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Pt}$, παρουσίασε μεγάλη καταλυτική ενεργότητα στις αντιδράσεις παρουσία αλκοολών, σε όξινες συνθήκες. Συγκεκριμένα, η πραγματοποίηση των οξειδωτικών αυτών αντιδράσεων μπορεί να αποδοθεί στα ενεργά κέντρα της πλατίνας, μιας και, όπως σχολιάστηκε προηγουμένως, τα τμήματα των οξειδίων ιριδίου και ρουθηνίου δεν παρουσιάζουν κάποια καταλυτική ενεργότητα.

Στην περίπτωση της μεθανόλης και της αιθανόλης, ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Pt}$, φαίνεται να βασίζεται κυρίως σε ολικές αντιδράσεις οξείδωσης προς CO_2 . Από την άλλη, πιο περίπλοκα μόρια όπως αυτό της προπανόλης και της γλυκερόλης, φαίνεται να οξειδώνονται μέσα από ένα μηχανισμό σχηματισμού σταθερών

ενδιάμεσων προϊόντων που ενδέχεται να δηλητηριάζουν την επιφάνεια του καταλύτη. Ενδεικτικό της ύπαρξης σταθερών ενδιάμεσων προϊόντων είναι ότι η δεύτερη οξειδωτική κορυφή είναι μεγαλύτερη από την πρώτη (στην περίπτωση αιθανόλης). Ακριβώς την αντίθετη συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί με τη μεθανόλη. Αυτό το γεγονός είναι ενδεικτικό για το διαφορετικό μηχανισμό οξείδωσης.

Από τις μέγιστες τιμές έντασης του ρεύματος που καταγράφηκαν στο κάθε φάσμα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πιο εύκολα οξειδώνονται τα απλά μόρια οργανικών ενώσεων, όπως αυτό της μεθανόλης, ενώ τα πιο πολύπλοκα, όπως αυτό της γλυκερόλης, παρουσιάζουν δυσκολία κατά της αντίδραση οξείδωσής τους. Συνεπώς, η σειρά οξείδωσης των αλκοολών που εξετάστηκαν, αρχίζοντας από αυτό που έδωσε την πιο χαμηλή ένταση ρεύματος, είναι: γλυκερόλη<αιθανόλη<προπανόλη<μεθανόλη.

6 Κεφάλαιο 6: Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ και $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-Pt}$, που ήταν και το θέμα της παρούσας εργασίας, αποτελεί αρχικό στάδιο στην έρευνα για την ανάπτυξη νέων, πιο αποτελεσματικών καταλυτών που να επιτρέπουν την ηλεκτροοξείδωση αλκοολών. Τα προβλήματα δηλητηρίασης με CO της επιφάνειας του καταλύτη που υπήρχαν, συμβαίνουν και σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Γι' αυτό το λόγο, μια πρόταση για μελλοντική έρευνα είναι να δοκιμαστούν νέα ηλεκτρόδια που θα έχουν σαν βάση την πλατίνα και θα είναι τροποποιημένα με άλλα μέταλλα όπως (Cu, Ru κ.α.).

Η έρευνα στο πεδίο της ηλεκτροοξείδωσης αλκοολών στα διμεταλλικά ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, μπορεί να συνεχιστεί με τη μελέτη για τη διευκρίνιση των ενδιάμεσων προϊόντων (μέσω επιφανειακών τεχνικών, όπως FTIR- τεχνική η οποία δίνει υπέρυθρα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής, φωτοαγωγιμότητας) που παράγονται κατά την αντίδραση οξείδωσης και δηλητηριάζουν την επιφάνεια του καταλύτη.

Βιβλιογραφία

- [1] Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, S.Srinivasan, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA (2006).
- [2] Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists, E. Gileadi, VCH Publishers, Weinheim, Germany, (1993).
- [3] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia (2004).
- [4] R.J. Farrauto, Applied Catalysis B: Environmental, 56, 3 (2005).
- [5] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, Platinum Metals Review, 46, 146 (2002).
- [6] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 43, 31 (2001).
- [7] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd, New York, (2003).
- [8] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S.N. Neophytides, in AA. Electrocatalysis and Electrochemical reactors, P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester (Editors), CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1997).
- [9] Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Suddhatsatva Basu (Editor), Anamaya Publishers, India, Copublished by Springer Science+Business Media, Inc, New York, USA (2007).
- [10] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, Journal of Power Sources 141, 47 (2005).
- [11] W.H. Zhu, R.U. Payne, D.R. Cahela, B.J. Tatachuk, Journal of Power Sources 128, 231 (2004).
- [12] S.Gottesfeld and T.A.Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R.C.Alkire, H.Gerischer, D.M.Kolb, and C.W.Tobias (Eds.) Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5, Wiley-VCH, New York, (1997).

- [13] S.Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, *Journal of the Electrochemical Society* 147, 3171 (2000).
- [14] H.H. Voss, D.P. Wilkinson, M.C. Johnson, V. Basura, *Electrochimica Acta* 40, 321 (1995).
- [15] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 139, L28 (1992).
- [16] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* 43, 3761 (1998).
- [17] M. M.M. Mench, C.Y. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* 150, A79 (2003).
- [18] *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, N. Sammes (Editor), Springer –Verlag London Ltd., London (2006).
- [19] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* 130, 61 (2006).
- [20] D. Gruber, J. Muller, *Journal of Power Sources* 171, 294 (2007).
- [21] C.-J. Zhong, M.M. Maye, *Advanced Materials*,13, 1507 (2001).
- [22] S.-J. Lee, C.-H. Huang, Y.-P. Chen, *Journal of Power Sources*, 131, 162 (2004).
- [23] C. Lamy, E. M. Belgsir, J.-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001), 799.
- [24] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975), 267.
- [25] Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Μετάφραση από τους Ι.Καραγιάννη, Κ.Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα (2002).
- [26] *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, C.M.A. Brett and A.M.O. Brett, Oxford University Press Inc., New York (1994).
- [27] *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, B. Fultz, J.M. Howe, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA (2008).
- [28] J.M. Thomas, P.L. Gai, *Advances in Catalysis*, 48, 171 (2004).
- [29] T. Arakawa, A. Saito, J. Shiokawa, *Applications of Surface Science*, 16, 365 (1983).
- [30] W. Zipprich, H.-D. Wiemhöfer, U. Vöhrer and W. Göpel, *Berichte Bunsengesellschaft der Physikalischen Chemie*, 99, 1406 (1995).

- [31] S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 8845 (1993).
- [32] I. Harkness and R.M. Lambert, *Journal of Catalysis*, 152, 211 (1995).
- [33] A. Palermo, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101, 513 (1996).
- [34] *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F.A. Settle (Editor), Prentice Hall PTR, New Jersey (1997).
- [35] *Encyclopedia of Analytical Science*, S. Garcia-Granda, J.M. Montejo-Bernando, Elsevier Ltd. (2005).
- [36] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, S.T. Misture and R.L. Snyder, Elsevier Science Ltd. (2001).
- [37] *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, R.J. Farrauto, M.C. Hobson, (2004).
- [38] H. Beer, US 3 711 385, 1973
- [39] H. Beer, US 3 632 498, 1972
- [40] A. T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, /new York, 1971
- [41] T. C. Jeffrey, P. A. Danna, H. S. Holden, in *Chlorine Bicentennial Symposium*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1974
- [42] K. Hass and P. Schmittinger, *Electrochim. Acta*, 1976, 21, 1115-1126
- [43] S. Trassatti, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2377-2385
- [44] G. P. Vercesi, J. Rolewicz and Ch. Comninellis, *Thermochimica Acta*, 1991, 176, 31-47
- [45] Ch. Comninellis and Plattner, *Chimia*, 1988, 42, 250
- [46] Ch. Comninellis and Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, 703-708
- [47] G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *Electrochem. Solid State Letters*, 1999, 2, 228
- [48] G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, in *Current Topics in Electrochemistry*, Vol.5, Research Trends, Trivandrum, 1997, 71.

- [49] C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, Vol 39, No 11/12, pp 1857-1862, 1994
- [50] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 43 (1973), 9.
- [51] V. S. Bagotzky, Y. B. Vassilyev, *Electrochim. Acta* 12 (1967), 1323.
- [52] E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 5074.
- [53] A. Hamnett, in: A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry – Theory Experiments and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York (1999), p. 843.
- [54] M. P. Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Metals Rev.* 46 (2002), 146.
- [55] G.-Q. Lu, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), 5566.
- [56] Shukla et al., 1998, Scott et al., 1999 and Dochle et al., 2002)
- [57] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994), 531.
- [58] H. Hitmi, E. M. Belgsir, J. M. Léger, C. Lamy, R. O. Lezna, *Electrochim. Acta* 39 (1994), 407.
- [59] S.-C. Chang, L.-W. H. Leung, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 6013.
- [60] Guillaume SINé Investigation of platinum-based nanoparticles on boron-doped diamond substrate for applications in electrocatalysis, Suisse 2006